UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica I

TESIS DOCTORAL

Materiales moleculares cristal líquido y luminiscentes para dispositivos electroluminiscentes y sensores, compuestos de coordinación de ligandos β-dicetonato y derivados de pirazol a iones lantánidos o fragmentos BX_2

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ignacio Julián Sánchez Martínez

Directora

Mercedes Cano Esquivel

Madrid, 2017

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica I

TESIS DOCTORAL

MATERIALES MOLECULARES CRISTAL LÍQUIDO Y LUMINISCENTES PARA DISPOSITIVOS ELECTROLUMINISCENTES Y SENSORES. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE LIGANDOS β-DICETONATO Y DERIVADOS DE PIRAZOL A IONES LANTÁNIDOS O FRAGMENTOS BX_2.

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ignacio Julián Sánchez Martínez

Directora
Mercedes Cano Esquivel

Madrid, 2015

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica I

MATERIALES MOLECULARES CRISTAL LÍQUIDO Y LUMINISCENTES PARA DISPOSITIVOS ELECTROLUMINISCENTES Y SENSORES. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE LIGANDOS β-DICETONATO Y DERIVADOS DE PIRAZOL A IONES LANTÁNIDOS O FRAGMENTOS BX_2.

Memoria presentada por D. Ignacio Julián Sánchez Martínez, bajo la dirección de la Dra. Dña. Mercedes Cano Esquivel, para optar al grado de Doctor por la Universidad Complutense de Madrid.

Fdo. Ignacio Julián Sánchez Martínez

Fdo. Dra. Mercedes Cano Esquivel

Madrid, 2015

MATERIALES MOLECULARES CRISTAL LÍQUIDO Y LUMINISCENTES PARA DISPOSITIVOS ELECTROLUMINISCENTES Y SENSORES. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE LIGANDOS β-DICETONATO Y DERIVADOS DE PIRAZOL A IONES LANTÁNIDOS O FRAGMENTOS BX_2.

Ignacio Julián Sánchez Martínez

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Inorgánica I

Madrid, 2015

A mis padres, a mi hermano y a mi abuela

A Alejandro

Lo que caracteriza al hombre de ciencia no es la posesión del conocimiento o de verdades irrefutables, sino la búsqueda desinteresada e incesante de la verdad.

Karl R. Popper (1902–1994)

Caminante, son tus huellas
el camino y nada más;
caminante, no hay camino,
se hace camino al andar.
Al andar se hace camino,
y al volver la vista atrás
se ve la senda que nunca
se ha de volver a pisar.
Caminante, no hay camino
sino estelas en la mar.

Antonio Machado (1875–1939)
"Proverbios y cantares" (XXIX), *Campos de Castilla* (1917)

AGRADECIMIENTOS

Al llegar al final de la elaboración de mi Tesis Doctoral, me siento honrado por poder utilizar este espacio para dejar constancia del infinito agradecimiento que siento por todas aquellas personas que han participado conmigo en este recorrido, tanto a nivel profesional como en el terreno afectivo. Son muchas, y espero reflejarlas a todas en estas líneas. Pido perdón, no obstante, si he olvidado a alguien, y también de antemano por si me extiendo demasiado.

En primer lugar quiero expresar mi gran gratitud a mi directora de Tesis, Mercedes Cano, por su confianza y apoyo, y por su constante implicación en mi formación. Durante todo este tiempo que hemos compartido, ya durante la carrera, y sobre todo desde que me incorporé al grupo de investigación, he aprendido mucho, personal y científicamente, en especial, a ser exhaustivo y riguroso, cualidades que me han sido imprescindibles para lograr alcanzar la meta.

Muchas gracias, también, al resto de profesores del grupo de investigación, por su colaboración e inestimable ayuda desde el primer día. He aprendido mucho de cada uno de vosotros. A José Vicente Heras, del que todo recuerdo alberga un enorme cariño, por transmitirme su pasión por la investigación, por estar siempre atento a todo lo que pudiera necesitar, y por las horas empleadas en enseñarme a utilizar el microscopio; sin esa dedicación este trabajo no habría sido igual. A José Antonio Campo, por haber conseguido hacerme ver que las tareas más complicadas son siempre asequibles, y por la colaboración que me ha prestado en todo momento. A Paloma Ovejero, de la que admiro su profesionalidad y capacidad para estar en tantas cosas a la vez, por tener las palabras justas de apoyo cuando me han hecho falta. A Charo Criado, por hacer más fáciles las largas tardes (y a veces noches) en el laboratorio compartiendo sus vivencias, y tener siempre tantos detalles conmigo. Y a María José Mayoral, que me cedió el testigo en el laboratorio, por resolver mis dudas y ayudarme desde el principio con una sonrisa gigante.

A todos los profesores del Departamento de Química Inorgánica I, por su acogida desde mi incorporación al mismo y su ayuda en todo lo que he requerido, en especial a Emilio Morán, su director en ese momento, y sobre todo a aquéllos que despertaron, años antes, mi pasión por la Química de Coordinación, Reyes Jiménez y Mari Carmen Barral, y, de nuevo, a Mercedes y José Antonio.

También quiero agradecer, especialmente, a los miembros del grupo BIOSCOPE, encabezado por los profesores Carlos Lodeiro y José Luis Capelo, por compartir su conocimiento y hacerme sentir uno más en mis estancias en su laboratorio. Gracias a Cris

y Elisabete por vuestra ayuda, y, de nuevo a Carlos por estar pendiente de todo, incluso a distancia.

A las doctoras Rosa Claramunt y Pilar Cornago, del departamento de Química Orgánica de la UNED, por las medidas y ayuda en el estudio por RMN efectuado sobre los compuestos con ligandos tricetonato.

La caracterización estructural de los compuestos de esta Tesis no habría sido posible sin las medidas llevadas a cabo en los Centros de Apoyo a la Investigación (CAIs) de la Universidad Complutense de Madrid. Gracias a Lola, Elena y Ángel del Centro de Resonancia Magnética Nuclear, por la ayuda prestada y los consejos en el registro de los espectros. También a María José y Pilar, del Centro de Microanálisis Elemental, por su eficacia en la realización de las medidas. Al personal del Centro de Difracción de Rayos X, en particular gracias a Fernando Conde, de la sede de la Facultad de Farmacia, por su permanente disposición y las horas empleadas para que las medidas fueran de utilidad. Y especialmente a Charo Torres, de la sección de monocristal, por su habilidad y cuidado al seleccionar mis cristales, y por ayudarme a enriquecer este trabajo mediante su colaboración en la resolución de las estructuras cristalinas obtenidas.

Gracias al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, por mi beca del programa de formación de profesorado universitario, sin la cual habría sido imposible realizar la investigación y elaboración de esta Tesis Doctoral.

Finalmente, aprovecho también este hueco para agradecer a todos aquéllos que me han acompañado durante estos años en el terreno personal, por el apoyo y compresión prestados en cada momento.

Gracias a mis compañeros del laboratorio, porque trabajar con amigos es siempre más fácil.

A mis amigos, por ser la familia que he elegido, porque siempre os he tenido a disposición en los buenos y malos momentos. Particularmente quiero agradecer a los que me habéis acompañado durante el proceso de redacción de la memoria, por conseguir que los peores ratos hayan sido breves.

Y finalmente, a Alejandro, compañero de vida, por estar siempre a mi lado, y a mi familia, por haberme hecho ser como soy, quererme tanto y apoyarme incondicionalmente, gracias.

ÍNDICE

RESUMEN

RESUMEN

La necesidad de obtener nuevos materiales moleculares bifuncionales para su futura implantación en tecnologías avanzadas constituye la principal motivación de este proyecto de Tesis. En este contexto, particularmente interesantes son los cristales líquidos luminiscentes, que combinan sus propiedades fotofísicas con el mesomorfismo, por lo que su obtención representa un notable aporte en el campo de los dispositivos LCD, dado que la autoorganización molecular en la mesofase puede ser dirigida a lograr emisores electroluminiscentes de luz polarizada, así como constituir capas emisoras libres de defectos, útiles en dispositivos OLED. Por otra parte, resultan también de gran interés los cristales líquidos iónicos en los que su naturaleza mesogénica y su carácter iónico conduce a su utilidad principalmente en aplicaciones derivadas de la conductividad iónica anisotrópica.

Bajo estas premisas, los objetivos de la presente investigación se han centrado en el diseño, síntesis y estudio de las propiedades de nuevos materiales cristal líquido con funcionalidades adicionales como fotoluminiscencia, capacidad sensora y cristales líquidos iónicos, basados en compuestos orgánicos o de coordinación, para cuya consecución se ha tenido en cuenta tanto la forma molecular como la variación en los centros metálicos y la adecuada selección de los ligandos en las especies complejas para adquirir y modular el mesomorfismo.

Sobre la base de la probada naturaleza emisiva de los complejos constituidos por el grupo BF_2 y ligandos diaril-β-dicetonato, se ha planteado modificar estratégicamente el diseño molecular considerando el incremento de la asimetría molecular, la presencia de un elevado número de cadenas flexibles periféricas, la expansión de la conjugación π en el *core* rígido o el incremento de la polarización molecular como elementos para inducir propiedades mesomórficas.

Los complejos con ligandos asimétricamente sustituidos con cadenas alquílicas de diferente longitud en cada grupo aromático sustituyente han mostrado mesofases B_1, incluidas dentro del tipo de las conocidas como *bent-core*, de acuerdo con su forma molecular de banana, siendo la asimetría determinante de la consecución del mesomorfismo. El incremento del número de cadenas periféricas ha conducido a mesofases columnares a temperatura ambiente, mientras que la extensión de la conjugación mediante la utilización de ligandos β,δ-tricetonato ha dado lugar a especies mesogénicas en las que el tipo de mesofase es modulable en función del número y posición de las cadenas alifáticas. Así mismo, en todos los casos, los complejos han mostrado una intensa emisión fluorescente, con máximos de emisión en las regiones del azul y del verde, y cuya intensidad es de nuevo dependiente de la sustitución en los

ligandos, alcanzando valores de rendimiento cuántico próximos a la unidad para los menos sustituidos. Dicha emisión, en el caso de los complejos ligandos tricetona, se modifica por la presencia de iones metálicos externos, lo que conlleva a establecer su naturaleza y utilización como sensores fotoluminiscentes.

Por otra parte, se ha analizado la influencia de la sustitución lateral en derivados orgánicos del azobenceno portadores de grupos cetona, éster o ácido en un extremo molecular y cadenas alquílicas extensas en el opuesto, que se prepararon como precursores de nuevos ligandos potencialmente mesogénicos. En estas especies se ha establecido que la naturaleza de los grupos terminales y la polaridad de los grupos laterales controlan la aparición de mesomorfismo así como el tipo de mesofases exhibidas. La presencia de grupos carboxilo en posición terminal y sustituyentes electroatractores o electrodonantes laterales ha sido clave en el logro de compuestos nematogénicos con propiedades óptimas, que adicionalmente exhiben fotocromismo de acuerdo con la conversión isomérica *trans*/*cis* del grupo azo inducida por luz ultravioleta.

Otro de los aspectos abordados es la obtención de sales con propiedades líquido-cristalinas. En esta línea se han logrado los primeros ejemplos de cristales líquidos iónicos basados en cationes pirazolio, que exhiben mesofases SmA. Las propiedades mesomórficas han sido fuertemente dependientes de la elección del contraión, y, en todo caso, se relacionan con las estructuras cristalinas en capas o en redes bidimensionales establecidas a través de enlaces de hidrógeno. En el diseño inverso consistente con el uso de un anión mesogénico, fueron determinados como cristales líquidos iónicos compuestos que contienen aniones complejos de Eu(III) con ligandos alquiloxifenil-β-dicetonato y cationes alcalinos. Dichas sales exhiben una intensa emisión en el rojo y propiedades mesomórficas por debajo de 100 ºC, lo que conduce a su consideración como cristales líquidos iónicos luminiscentes.

Como conclusión, se destaca que se han determinado las características idóneas para lograr nuevos materiales moleculares con una intensa emisión fluorescente y comportamiento cristal líquido en un amplio rango de temperaturas (en algunos casos incluyendo temperatura ambiente) basados en complejos β-dicetonato de difluoroboro, y que se han desarrollado nuevas especies iónicas líquido-cristalinas centradas en nuevos cationes derivados de pirazolio así como de aniones lantanomesogénicos. Las propiedades mostradas por las especies investigadas determinan su potencialidad para aplicaciones tecnológicas.

ABSTRACT

The requirement for new molecular bifunctional molecular materials to be implemented in advanced technological applications is the main motivation of this project. In this context, luminescent liquid crystals are of particular interest as they combine photophysical properties with mesomorphism. This means a significant contribution in the field of LCD devices, since the molecular self-organisation may be directed to achieve electroluminescent polarized light emitters or forming defect free layers for OLEDs. On the other hand, ionic liquid crystals are also of interest because of their anisotropic conductivity due to their dual ionic and mesogenic nature.

Considering these aspects, the main objective of the current research is the design, synthesis and characterization of new liquid crystal materials with additional functionalities such as photoluminescence or sensor ability as well as new ionic liquid crystals, all of them based on organic or coordination compounds. For their consecution, both molecular shapes as well as metal centres and ligands choice in the complexes have been taken into account in order to acquire and modulate the liquid crystal behaviour.

On the basis of the proven emissive nature of difluoroboron complexes with ligands of the diaryl-β-diketonate type, our proposal has involved the strategic modification of the molecular design considering the molecular asymmetry, an increase of number of peripheral flexible chains, the expansion of the π conjugation in the core or the raise of the molecular polarization as the main elements to induce mesomorphic behaviour.

The molecular asymmetry was found to be determinant of the mesomorphism in those complexes bearing unsymmetrically alkoxyphenyl substituted ligands. According to their banana molecular shape, the mesophases were of the B_1 bent-core type. Otherwise, increasing the number of flexible chains at the phenyl rings of the ligands has led to room temperature columnar mesophases, while the extension of the core by using β,δ-triketonate ligands resulted in mesomorphic complexes with tuneable properties as a function of the number and position of the alkoxy groups. In addition, all the complexes show an intense fluorescent emission in the blue and green regions, which depends on the substitution pattern at the ligands, yielding to fluorescence efficiencies close to the unit for the less substituted ones. For triketonate derivatives, the emission is quenched by the presence of external metal ions, which establishes their photoluminescent sensorial ability the sensor ability is determined by the emission quenching caused by metal ions.

On the other hand, the influence on the liquid crystal behaviour of the lateral substitution on new azobenzene derivatives, terminally bearing a keto, ester or acid group and an alkyl chain has been analysed. Those were initially prepared as precursors for new potentially

mesogenic ligands. It was established that both the terminal group nature and the polarity of the lateral substituent control the mesomorphic behaviour and the type of mesophase in the new azo dyes, the best results being found for those containing a terminal carboxyl group and either an electrodonating or electroatractor laterally introduced substituent. In addition, the new compounds show photochromism, related to the UV induced *trans* to *cis* azo group isomer conversion.

Finally, the last addressed issue is related to liquid crystalline salts. The first pyrazolium cation based ionic liquid crystals, exhibiting SmA mesophases, are reported in this work. The mesomorphic behaviour was found to be dependent of the counter ion choice, and is for all cases closely related to the layer-like or bidimensional networks established through hydrogen bonding in the crystal structures of the salts. The opposite design involves mesogenic anions, formed by coordination of alkoxyphenyl-β-diketonate ligands to the Eu^{3+} ion. Those have shown mesomorphism below 100 ºC when isolated as potassium salts and exhibit an intense red emission, thus leading to being considered as luminescent ionic liquid crystals.

In conclusion, the most suitable features in order to achieve molecular materials based on difluoroboron β-diketonate complexes exhibiting both luminescent and liquid crystal behaviour have been determined. As well, new ionic salts from pyrazolium cations or lanthanomesogenic anions have been obtained. The properties of all the new materials establish their potential ability to be used in technological applications.

PUBLICACIONES

Como resultado de este proyecto, se han publicado los artículos que se mencionan a continuación. Así mismo, se encuentran en fase de preparación otros tres manuscritos.

Luminescent liquid crystal materials based on unsymmetrical boron difluoride β-diketonate adducts.

Ignacio Sánchez, María José Mayoral, Paloma Ovejero, José Antonio Campo, José Vicente Heras, Mercedes Cano, Carlos Lodeiro.

New. J. Chem., 2010, **24**, 2937.

Abstract: A strategic design based on the use of asymmetrically 1,3-alkyloxyphenyl substituted β-diketonate ligands towards the BF_2 group allowed us to find unsymmetrical compounds that, in addition to a high photoluminescent quantum yield, possess a liquid crystal behaviour, which is related to the presence of the banana liquid crystal mesophases B_1.

Liquid crystal behaviour induced in highly luminescent unsymmetrical borondifluoride β-diketonate materials.

Ignacio Sánchez, José Antonio Campo, José Vicente Heras, Mercedes Cano, Elisabete Oliveira.

Inorg. Chim. Acta, 2012, **381**, 124.

Abstract: Highly luminescent and liquid crystal materials were successfully prepared by the strategic introduction of unsymmetrically alkyloxyphenyl substituted β-diketones, as ligands towards the BF_2 group. So, four families of ligands and their boron derivatives were prepared, each of them containing invariable the alkyl chain at one of the substituents in the 1(3) position, with 12, 14, 16 or 18 carbon atoms, while for the other substituent at the 3(1) position, the number of alkyl carbon atoms was increased from 4 to 18. In this way, the influence of factors as asymmetry or molecular length was evaluated towards the liquid crystal behaviour of the compounds. The photophysical characterization of the boron derivatives was also carried out, showing in all cases a high fluorescent emission in the blue-violet region in solution and in the green region in the solid state, with quantum yields near the unity. In addition, thermal studies by DSC, as well as the analysis by POM and XRD were determinant to characterize the compounds as liquid crystal materials, exhibiting B_1 mesophases, in agreement with the banana

molecular shape. In contrast the corresponding β-diketone precursors behave again as liquid crystals showing SmC and N mesophases.

Pyrazolium salts as a new class of ionic liquid crystals.

Ignacio Sánchez, José Antonio Campo, José Vicente Heras, M. Rosario Torres, Mercedes Cano.

J. Mater. Chem., 2012, **22**, 13239.

Abstract: New alkyloxyphenyl substituted pyrazolium salts $[H_2pz^{R(n)}][A]$ (R(n) = $C_6H_4OC_nH_{2n+1}$; n = 8, 10, 12, 14, 16, 18; [A] = Cl^-, BF_4^-, ReO_4^-, SbF_6^-, $CF_3SO_3^-$, CH_3-*p*-$C_6H_4SO_3^-$) have been synthesised and characterised. Those containing Cl^-, BF_4^-, ReO_4^- and SbF_6^- anions behave as liquid crystal compounds exhibiting SmA mesophases. Because the precursor neutral pyrazoles $[Hpz^{R(n)}]$ were not liquid crystals, their protonation and strategic choice of the counter-anion was found useful to achieve mesomorphism and to modulate the transition temperatures, so giving rise to a new class of ionic liquid crystals. The X-ray crystal structures of selected derivatives as representative examples of each type of compounds have been resolved. In most of the cases, for X-ray purposes, the salts were designed containing one methoxyphenyl-substituted pyrazolium cation. Different structural features have been found depending on the nature of the anion. Dimeric units held through hydrogen bonds are arranged in chains which pack in a layer-like array for compounds $[H_2pz^{R(10)}][BF_4]$, $[H_2pz^{R(1)}]$[OTf] and $[H_2pz^{R(1)}]$[PTS], but 2D structures were found for $[H_2pz^{R(1)}]$[Cl] and $[H_2pz^{R(1)}][ReO_4]$. Relationships between the solid and the mesophase structures are proposed. The absence of mesomorphism of $CF_3SO_3^-$ and CH_3-*p*-$C_6H_4SO_3^-$ derivatives is also explained on the basis of the main structural features.

Polycatenar unsymmetrical β-diketonate ligands as a useful tool to induce columnar mesomorphism on highly luminescent boron difluoride complexes.

Ignacio Sánchez, Cristina Nuñez, José Antonio Campo, M. Rosario Torres, Mercedes Cano, Carlos Lodeiro.

J. Mater. Chem. C, 2014, **2**, 9653.

Abstract: Three families of polycatenar 1,3-alkyloxyphenyl β-diketonate boron difluoride complexes with three (**I**) four (**II**) or five (**III**) peripheral chains, unsymmetrically distributed, have been prepared and characterised. The thermal behaviour was analysed on the light of their molecular characteristics, allowing to establish that complexes **III** are

liquid crystal materials in contrast to the absence of mesomorphism of the related derivatives **I** and **II**. Compounds **III** were found to be discotic liquid crystals exhibiting hexagonal columnar (Col_h) mesophases. In addition, when the complexes presented a higher asymmetry degree related to the presence of flexible chains with different length at both substituents, the mesophases were raised at room temperature. The photophysical characterisation of the boron derivatives was also carried out, showing in all cases a high fluorescent emission in the green region in solution and in the solid state. All these features make of these bifunctional luminescent mesogens good candidates to be potentially applied in technological fields which require soft emissive compounds.

Triketonate difluoroboron complexes. Substitution-dependent liquid crystal and photophysical properties.

Ignacio Sánchez, Adrián Fernández-Lodeiro, Elisabete Oliveira, José Antonio Campo, M. Rosario Torres, Mercedes Cano, Carlos Lodeiro.

Aceptado en *Dyes Pigm.*

Abstract: Novel alkoxyphenyl-substituted β,δ-triketonate difluoroboron complexes have been efficiently synthesised and well characterised. Significant features such as liquid crystal behaviour and solid and solution fluorescence are observed in all cases. The mesomorphism was determined by the presence of one, two or three alkyl chains in each substituent aromatic group of the triketonate ligand. So, smectic C mesophases were found for compounds carrying two lateral chains, each of them located at one of each phenyl substituent, while the presence of four or six chains at the whole molecule gave rise to smectic A or discotic lamellar and hexagonal columnar mesophases, respectively. Fluorescence in the solid state and in solution is again proved to be dependent on the ligand substitution as well as to be maintained in the mesophase. These multifunctional materials also present luminescent sensor activity towards Hg^{2+} and Cu^{2+}.

1

INTRODUCCIÓN

El estudio de materiales moleculares de naturaleza bifuncional tales como los cristales líquidos luminiscentes o el de los cristales líquidos iónicos ha experimentado un gran auge los últimos años debido a su implicación en numerosas tecnologías relacionadas con la Química, la Biología o la Ciencia de Materiales.

En todos estos ámbitos, a efectos de satisfacer los requerimientos cada vez más exigentes de la sociedad, la tecnología se ha implicado en la búsqueda de nuevos dispositivos para dar lugar a un mayor número de aplicaciones, lo que requiere grandes esfuerzos de investigación pluridisciplinar.

Bajo esta perspectiva se plantea la obtención y estudio de las propiedades de nuevos materiales cristal líquido luminiscentes y el de cristales líquidos iónicos, lo que constituye la base de la Tesis Doctoral que se presenta. Para su seguimiento, se considera importante mencionar algunos de los conceptos que ayuden a comprender mejor la propuesta de trabajo. Así, se describen brevemente los principales aspectos relacionados con los materiales moleculares líquido-cristalinos, con especial énfasis en aquéllos luminiscentes basados en complejos de boro y europio, así como en los cristales líquidos iónicos derivados de cationes orgánicos.

Sin embargo, para una mejor comprensión de las propuestas y resultados de esta Tesis Doctoral, y con el fin de no extender excesivamente el contenido de esta introducción, se ha considerado de utilidad incluir en cada capítulo una breve introducción relacionada específicamente con los contenidos abordados en ellos.

1.1 Cristales líquidos

Se recoge a continuación una descriptiva de los conceptos más generales de los materiales cristal líquido, pero que se consideran de relevancia para la elaboración de la presente Tesis Doctoral.

1.1.1 Definición y clasificación

El **estado cristal líquido** es un estado de agregación de la materia que tiene lugar **entre** el estado **sólido** y el **líquido**.[1] En dicho estado, las moléculas presentan orden orientacional al igual que en los sólidos y, sin embargo, sólo poseen un cierto grado de orden posicional, de modo que muestran a nivel macroscópico la fluidez característica de las fases líquidas (figura 1.1).

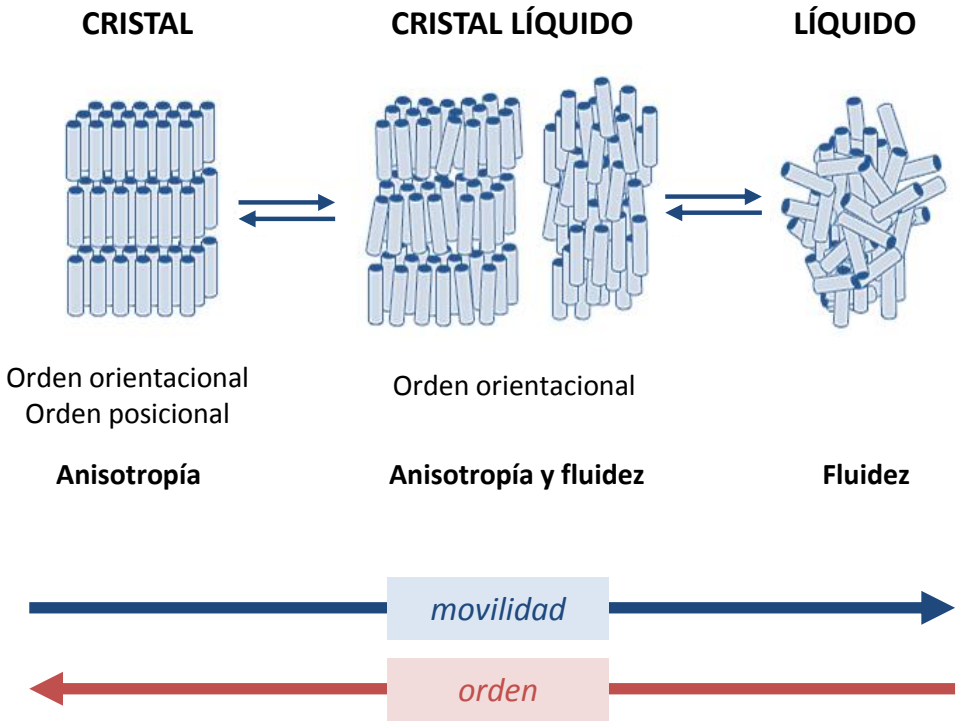


Figura 1.1 Los cristales líquidos presentan propiedades intermedias entre las de los sólidos y los líquidos.

Esta combinación de orden y movilidad resulta en la **anisotropía** de las propiedades físicas, y es esta característica la responsable del elevado número de sus aplicaciones y, consecuentemente, de su notable impacto en la sociedad actual.

En 1888, el estado cristal líquido fue encontrado por primera vez por el botánico austriaco Friedrich Reitnizer[2] cuando, calentando una muestra de cristales de benzoato de colesterilo, observó que la sustancia se fundía para formar un líquido turbio a 145 ºC, el cual daba lugar a un líquido transparente a 178 ºC, mostrando el comportamiento inverso

en el enfriamiento. El físico alemán Otto Lehmann definió al líquido turbio, un año después, como un nuevo estado de agregación de la materia, y designó a dicha fase como cristal líquido.[3]

Se suele referir todo compuesto que se presenta en el estado cristal líquido como **mesógeno**. Así, un mesógeno es un compuesto que da lugar a una **mesofase** (fase cristal líquido), y se dice entonces que el material exhibe **mesomorfismo** o propiedades mesomórficas (del griego *mesos morphe*, entre dos formas).

Actualmente, la investigación sobre los materiales cristal líquido constituye un campo multidisciplinar que se encuentra continuamente en expansión, y que pretende superar los retos que conduzcan a aplicaciones basadas en nuevos diseños moleculares o el descubrimiento de nuevas fases. Los cristales líquidos pueden considerarse como materiales que presentan autoorganización molecular, y con múltiples aplicaciones en diferentes campos como fotónica, sensores químicos, dispositivos electroluminiscentes, liberación de fármacos, detergentes, polímeros, entre otras,[4,5] aunque quizá su aplicación más extendida es el desarrollo de la tecnología LCD (*liquid crystal display*), que se basa en su capacidad de orientarse bajo el efecto de un campo eléctrico.[6,7] En todo caso, el diseño molecular juega un papel fundamental ya que puede ser específicamente dirigido hacia el logro de una aplicación concreta.[5]

Los cristales líquidos pueden clasificarse en **termotrópicos** y **liotrópicos**. En los primeros, el estado líquido-cristalino se genera por efecto de una variación de temperatura. En cambio, en los liotrópicos, las transiciones de fase están gobernadas por la modificación de la concentración del mesógeno en un solvente a una temperatura dada, y, están generalmente constituidos por moléculas anfifílicas. Mencionar, también que existen cristales líquidos anfotrópicos, en los que el mesomorfismo se puede inducir mediante ambos métodos.[8,9]

En adelante, dado que corresponden al objeto de estudio de este trabajo, únicamente se consideran los cristales líquidos termotrópicos.

1.1.2 Cristales líquidos termotrópicos

En la fusión convencional de un sólido a un líquido, la organización molecular del primero colapsa para dar lugar a un estado desorganizado en el que las moléculas se mueven y rotan libremente, es decir, a la temperatura de fusión, éstas experimentan la rápida pérdida de su orden rotacional, posicional y orientacional. Sin embargo, en la llamada también fusión determinada por el estado líquido-cristalino, la ruptura de este orden es progresiva, de modo que tienen existencia una variedad de fases

termodinámicamente estables intermedias entre el sólido y el líquido, constituyendo éstas el estado cristal líquido termotrópico.[10,11]

En los cristales líquidos termotrópicos, la formación de la mesofase a partir del sólido tiene lugar a la temperatura de fusión (T_F), y la aparición del líquido isotrópico a partir de la mesofase ocurre a la temperatura de *clearing* o aclaramiento (T_{Cl}). Dichas transiciones de fases son esencialmente reversibles, y transcurren con un pequeño grado de histéresis, en cuyo caso las mesofases exhibidas se denominan enantiotrópicas, es decir se encuentran en el calentamiento y el enfriamiento. Por otra parte, si las mesofases sólo se observan en el enfriamiento son fases metaestables y se denominan monotrópicas.[12]

Los diferentes tipos de mesofases pueden clasificarse en función del orden y la simetría de la disposición molecular dentro de las mismas y pueden describirse también en función de la forma molecular de los mesógenos, dado que hay numerosos tipos de moléculas inductoras de mesomorfismo.[13] Esta clasificación es más habitual, aunque debe indicarse que la anisometría molecular y la simetría de la mesofase están habitualmente relacionadas.[14,15]

Las mesofases termotrópicas se forman por moléculas dotadas de unas características determinadas. Comúnmente un mesógeno posee una fuerte anisometría geométrica ya que está constituido por al menos dos partes de diferente constitución química, por ejemplo, una entidad rígida equipada con segmentos flexibles periféricos. La naturaleza anfipática es responsable de las propiedades mesomórficas, atribuyéndose la formación de la mesofase a un proceso de segregación,[16,17] es decir, las diferentes entidades de las moléculas pueden interaccionar localmente con las regiones similares de las moléculas vecinas.

Así, las mesofases se estabilizan mediante interacciones intermoleculares (dipolares, electrostáticas, enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals) y también fuerzas de dispersión anisotrópicas resultantes de la anisometría molecular y fuerzas repulsivas originadas por la naturaleza anfipática.[17]

Las geometrías moleculares más comúnmente utilizadas para la formación de mesofases termotrópicas son las calamíticas (*rod-like*) y las discóticas (*disc-like*) (figura 1.2).

En los mesógenos calamíticos, uno de los ejes moleculares es más largo que los otros dos. Por el contrario, los discógenos son planos y poseen dos ejes alargados y uno más corto.

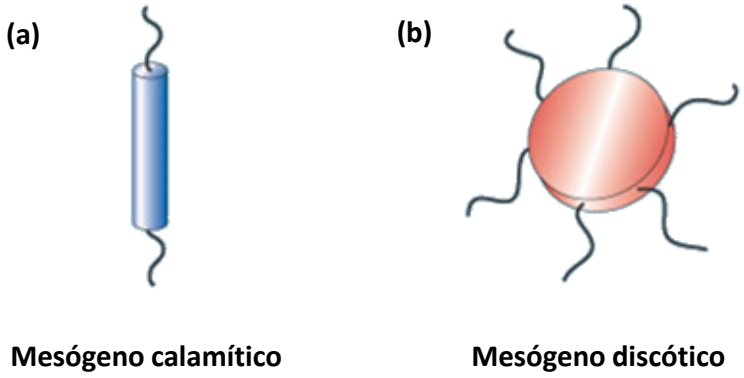


Figura 1.2 Forma molecular calamítica (**a**) y discótica (**b**).

En cuanto a su composición, la parte rígida está constituida por anillos aromáticos y/o heterociclos fusionados o enlazados a través de enlaces sencillos o múltiples, o bien por grupos funcionales conectores (–COO–, –N=CH–, –N=N–,…), mientras que la entidad flexible, habitualmente una o varias cadenas hidrocarbonadas se enlaza periféricamente a la zona rígida. Adicionalmente, se suelen encontrar grupos funcionales polares de pequeño tamaño (F, NO_2, NH_2, CN,…) con el fin de modificar las propiedades del material.[1]

Por otra parte, la necesidad de obtener nuevas estructuras y mejores propiedades ha dado lugar, en los últimos años, a la investigación de nuevas formas moleculares que, adicionalmente a las dos convencionales, han resultado útiles para lograr mesofases líquido-cristalinas. Así, siguiendo las mismas reglas en cuanto a la composición molecular, los nuevos sistemas incluyen mesógenos sanídicos (*lath-like*, o con forma de listón),[15] *bowlicas* (con forma de cuenco),[18] banana o *bent-core*,[19] *bent-rod* (con forma de bastón de hockey),[20] *roof-shape* (con forma de tejado),[21] así como de forma T,[22] U,[23] H,[24] dendrítica[25] y de estrella.[26] Algunas de estas formas se recogen en la figura 1.3.

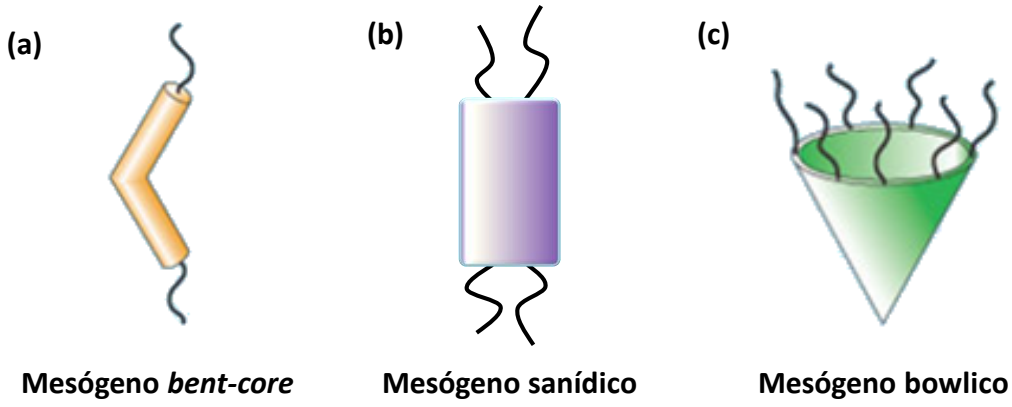


Figura 1.3 Forma molecular en mesógenos no convencionales: *bent-core* (**a**), sanídica (**b**) y *bowlica* (**c**).

1.1.3 Clasificación de las mesofases termotrópicas

Como consecuencia de la forma molecular y la estructura química de los mesógenos, se pueden alcanzar variadas organizaciones supramoleculares en el estado mesomórfico, dando lugar a diferentes tipos de mesofase. Así, en función del orden molecular, los cristales líquidos termotrópicos se dividen en tres grupos básicos, nemáticos, esmécticos y columnares, aunque existen también otras mesofases como las quirales y las formadas por mesógenos no convencionales.

Fases nemáticas

La fase nemática (N) posee la estructura más sencilla de entre todas las mesofases. Puede considerarse como un fluido en el que las moléculas se encuentran ordenadas orientacionalmente en una dirección preferente marcada por el eje molecular principal. Esta dirección preferencial se denomina vector director, y se denota por *n*.

La fase nemática es observada comúnmente en mesógenos calamíticos, los cuales pueden girar libremente en torno al eje principal molecular (figura 1.4a). Dado que son las mesofases más desordenadas, los compuestos nematogénicos calamíticos son los más relevantes para la tecnología LCD, teniendo cabida en la fabricación de los displays.[1] Las moléculas discóticas también pueden formar fases nemáticas, aunque se encuentran menos ejemplos que para las moléculas *rod-like*.[27] En la fase nemática discótica (N_D) es el eje molecular corto el que se encuentra paralelo preferentemente al vector director (figura 1.4b). En la fase nemática columnar (N_{Col}) se produce un cierto grado de apilamiento de los discógenos en columnas, las cuales se encuentran organizadas de forma nemática (figura 1.4c).

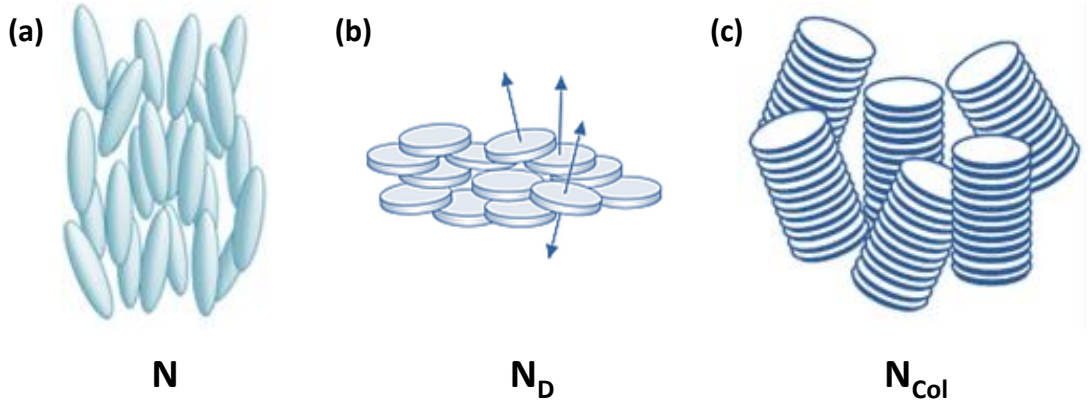


Figura 1.4 Representación esquemática de la organización molecular en las mesofases nemática (**a**), nemática discótica (**b**) y nemática columnar (**c**).

Finalmente, la fase nemática biaxial (N_b),[28] se encuentra en moléculas sanídicas y banana, y deriva del impedimento de la rotación en torno a uno de los ejes moleculares, por la

propia geometría molecular (figura 1.5), con lo que existen dos direcciones preferentes de ordenamiento, *n* y *m*.

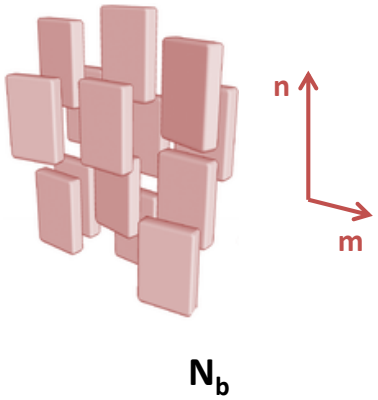


Figura 1.5 Representación esquemática de una mesofase nemática biaxial para una molécula sanídica.

Fases esmécticas

Las mesofases esmécticas, denotadas por la abreviatura Sm, son formadas principalmente por mesógenos calamíticos. Consisten en la superposición equidistante de capas de moléculas, o, en otras palabras, en ellas los mesógenos muestran orden orientacional así como un cierto grado de orden posicional dentro de las capas.[29] Así, las mesofases esmécticas son menos fluidas y más viscosas que las nemáticas.

Existen numerosas fases esmécticas, denotadas con una letra mayúscula a continuación de la abreviatura Sm, que se diferencian en la orientación del vector director respecto a la dirección normal a las capas, así como por el orden posicional de la molécula dentro de éstas. La nomenclatura utilizada se basó en el método de miscibilidad,[30] y como históricamente las fases fueron identificadas en distintos momentos, ésta no es sistemática ni sigue un orden alfabético, con lo que la letra no permite describir la estructura de la mesofase.

Las mesofases esmécticas más comunes son las SmA y SmC (figura 1.6). En la mesofase SmA las moléculas se disponen paralelas entre sí, siendo el vector director, *n*, paralelo a la dirección normal a las capas, *z*. Dentro de estas, los mesógenos pueden rotar libremente en torno al eje largo, e incluso la traslación no está impedida. La fase SmC es muy similar, con la diferencia de que aquí las moléculas se encuentran giradas un cierto ángulo con respecto a la normal de las capas, ángulo conocido como *tilt* (θ).

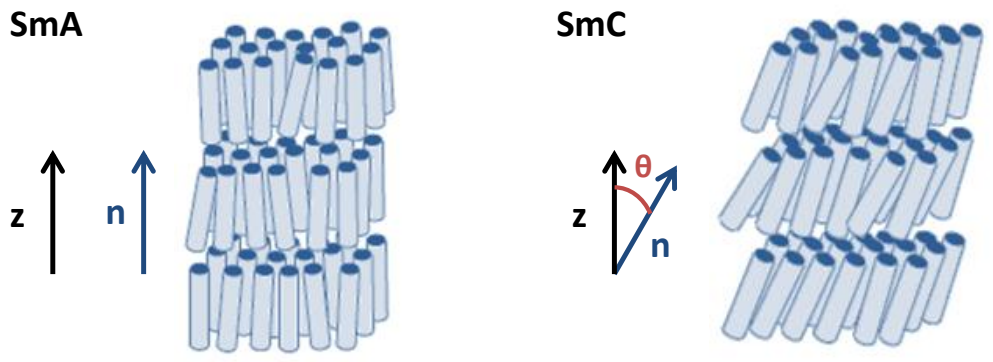


Figura 1.6 Representación esquemática de la organización molecular en las mesofases SmA y SmC.

Las fases hexáticas (figura 1.7) resultan de un incremento del orden posicional a corto alcance en las capas y del orden orientacional a largo alcance. En la fase SmB, las moléculas residen en los nodos de una red hexagonal. Las fases SmI y SmF son versiones *tilted* de la anterior, y en ellas los mesógenos se encuentran inclinados hacia un vértice o una arista de la red hexagonal, respectivamente.

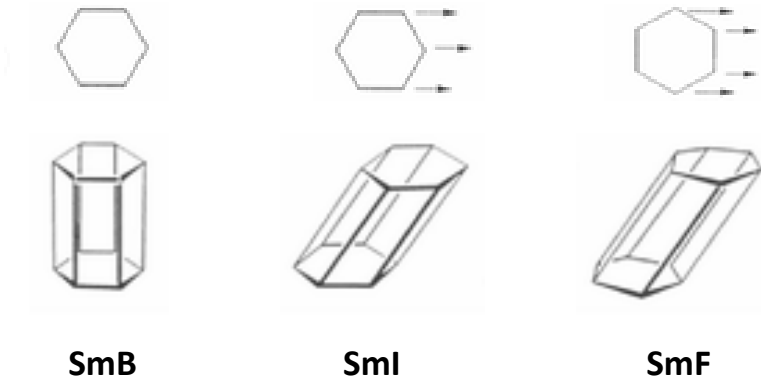


Figura 1.7 Representación esquemática de la red hexagonal de las capas en las fases hexáticas.

En las fases hexáticas, la rotación en torno al eje principal está más impedida. Sin embargo, puede haber difusión entre las capas, con lo que las fases son relativamente fluidas.

Los cristales blandos o cristales plásticos[12] derivan de las verdaderas fases esmécticas, y se caracterizan por la aparición de correlación entre las moléculas de las capas, y habitualmente la pérdida completa de la libertad rotacional. Históricamente fueron clasificadas como fases esmécticas, y aunque actualmente se utilice en ocasiones la nomenclatura anterior, es preferible denotarlas exclusivamente con una letra mayúscula (B, G, J, E, H, K…) dado que se consideran fases intermedias entre los sólidos y los esmécticos.

Por otra parte, las mesofases esmécticas también pueden ser originadas por moléculas sanídicas y *bent-core* (figura 1.8). Para las primeras, la forma de listón conduce al impedimento de la rotación en torno al eje alargado, hasta el punto en que se forman fases biaxiales en las que las moléculas pueden ser perpendiculares a la dirección de la capa (SmA_b) o encontrarse *tilted* o giradas.[15]

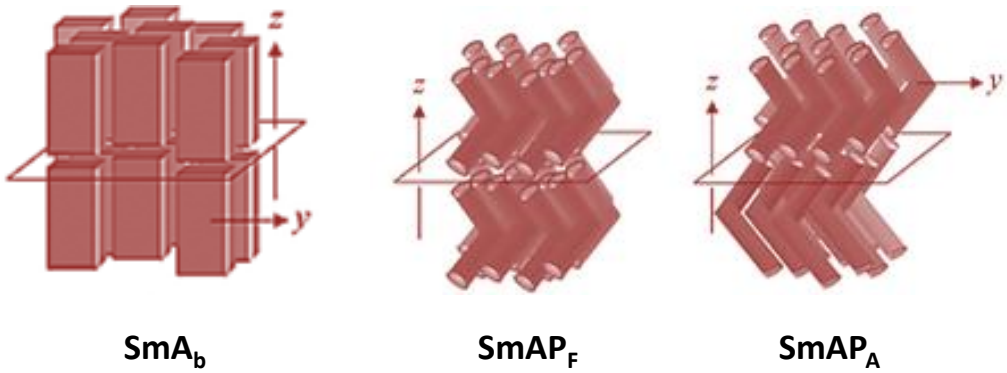


Figura 1.8 Representación esquemática de la organización molecular en algunas mesofases esmécticas de mesógenos sanídicos.y *bent-core*. ($SmAP_F$ = esméctico A polar ferroeléctrico; $SmAP_A$ = esméctico A polar antiferroeléctrico).

Los mesógenos *bent-core* forman mesofases de tipo esméctico con propiedades peculiares debido a la reducción de la simetría de las moléculas, y serán mencionadas específicamente más adelante.

Mesofases quirales

Para finalizar la clasificación de las mesofases calamíticas se deben mencionar aquéllas de simetría cúbica (Cub), raramente observadas[31] y, por otra parte, destacar que existen variantes quirales de las fases típicas de los mesógenos calamíticos, siendo las más relevantes la nemática quiral o colestérica (N*) y la esméctica C quiral (SmC*) (figura 1.9). Ambas se logran tanto para enantiómeros puros como para compuestos aquirales dopados con un aditivo quiral.[32]

En dichas mesofases, debido a la quiralidad de los mesógenos, el empaquetamiento experimenta una constricción que hace que el vector director precesione a través de la fase describiendo una trayectoria helicoidal. En el caso de las fases Sm*, los dipolos moleculares se alinean dentro de las capas originado que éstas exhiban ferroelectricidad.

Otras estructuras supramoleculares originadas por mesógenos quirales son las fases azules (BP, *blue phases*),[33] de estructura cúbica tridimensional, y las fases TGB (*twist grain boundary*),[34] que poseen una superestructura en la que bloques esmécticos presentan una rotación de las normales a las capas respecto del anterior, siguiendo una disposición helicoidal.

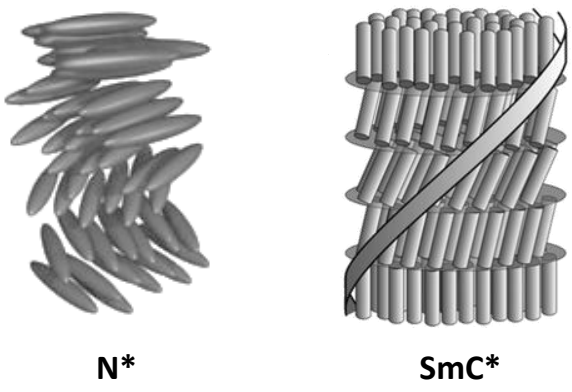


Figura 1.9 Representación esquemática de la organización molecular en las mesofases colestéricas (N*) y esmécticas quirales (SmC*).

Fases columnares

Las fases columnares resultan del apilamiento de los mesógenos discóticos (o también *bowlicos*) en columnas que se empaquetan paralelamente en redes bidimensionales ordenadas.[1,27]

El apilamiento suele estar dirigido por interacciones $\pi - \pi$ entre los *cores* rígidos, mientras que las distancias intercolumnares son mucho mayores debido a la presencia de las cadenas alifáticas. Así, como las interacciones son mayores dentro de las columnas, los cristales líquidos columnares han mostrado utilidad como conductores monodimensionales,[35] de aplicación en OLEDs o células solares.[36]

Las mesofases columnares se caracterizan por la simetría de la disposición de las columnas en la red bidimensional, de modo que se distinguen las fases columnar hexagonal (Col_h), columnar rectangular (Col_r), columnar oblicua (Col_o) y columnar cuadrada (Col_s).

Por otra parte, dentro de las columnas, el orden de los discos puede ser regular o aperiódico, dando lugar, respectivamente, a las variantes ordenadas y desordenadas de las fases mencionadas. Finalmente, mencionar la fase columnar lamelar (Col_L), que resulta del confinamiento de las columnas en capas esmécticas. La figura 1.10 recopila las diferentes fases columnares mencionadas.

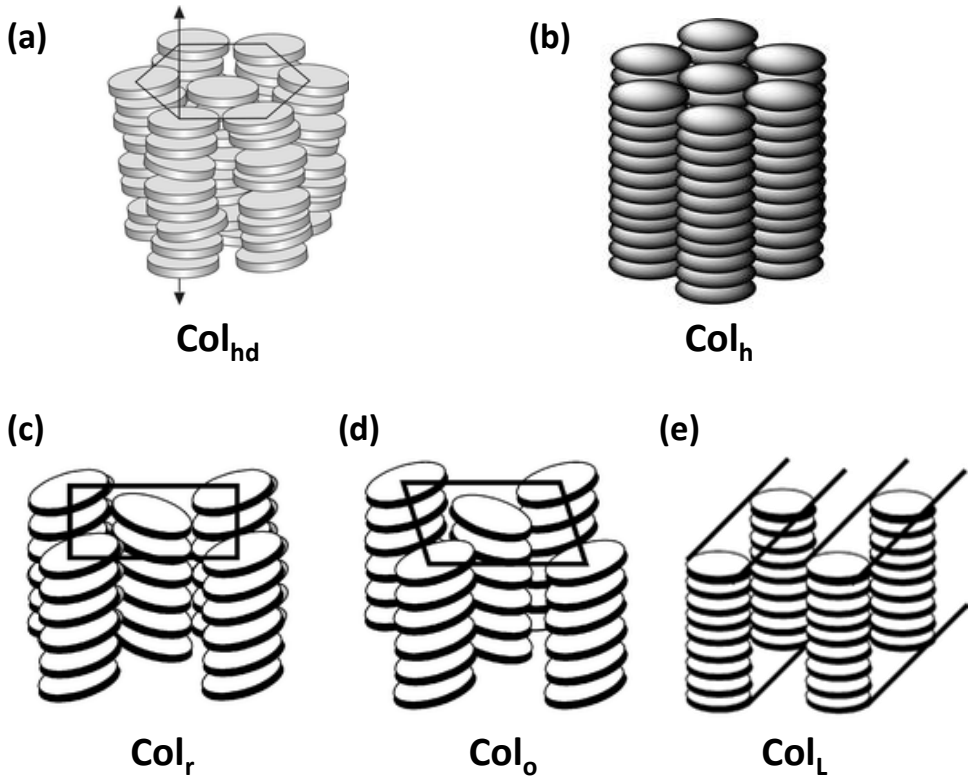


Figura 1.10 Representación esquemática de la organización molecular en las mesofases columnares habituales: columnar hexagonal desordenada (Col_{hd}) (**a**), columnar hexagonal ordenada (Col_h) (**b**) columnar rectangular (Col_r) (**c**), columnar oblicua (Col_o) (**d**) y columnar lamelar (Col_L) (**e**).

Fases *bent-core*

Finalmente, mencionar que de entre las mesofases originadas por mesógenos de forma no convencional, una de las clases que ha experimentado un mayor desarrollo en los últimos años es la formada por las moléculas banana o *bent-core*, en las que el *core* rígido de la molécula forma un ángulo de entre 110 y 140 º en su zona central.[37]

A pesar de que los mesógenos *bent-core* pueden formar mesofases clásicas nemáticas, dichos mesógenos suelen adquirir un empaquetamiento en el que la libertad rotacional queda restringida, con lo que presentan nuevas fases caracterizadas por su organización columnar, lamelar o de tipo TGB.[38] Las fases pueden exhibir o no el *tilting* de las moléculas, y el hecho más interesante se relaciona con el orden polar de las mismas existente en las capas o en las columnas. Adicionalmente, el principal interés de los cristales líquidos *bent-core* radica en la posibilidad de obtener mesofases quirales a partir de moléculas aquirales, propiedad que puede además controlarse mediante la aplicación de un campo eléctrico.[39]

Las fases banana no son miscibles con el resto de fases líquido-cristalinas termotrópicas, por lo que se adoptó el símbolo B para designarlas, seguido de un número, de acuerdo con

el orden cronológico en que fueron descritas, existiendo hasta el momento ocho fases diferentes (B_1 – B_8). Las mesofases B se han diferenciado en base a las texturas ópticas exhibidas así como por el patrón de difracción de rayos X,[19,38] aunque se ha establecido que las fases B_3 y B_4 son realmente fases cristalinas.[19]

La mesofase B_1 exhibe un ordenamiento columnar rectangular construido por cintas de moléculas banana apiladas paralelamente (figura 1.11a), por lo que también es conocida como Col_r.[19] La fase B_6 (figura 1.11b) aparece como una fase de alta temperatura respecto a la B_1 para los homólogos de cadena alquílica corta, y ha sido también designada como esméctica intercalada (Sm_{inter}).[19]

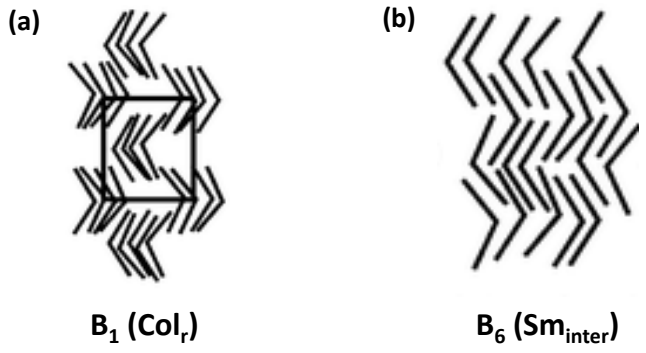


Figura 1.11 Representación esquemática de la organización molecular en las mesofases B_1 (**a**) y B_6 (**b**).

Por otro lado, la fase B_2, (figura 1.12a) es la más habitual y la más estudiada de entre las fases banana,[38] y consiste en un orden lamelar polar con *tilting* molecular (SmCP). La fase B_5 es semejante, con la única diferencia de presentar un cierto orden a corto alcance dentro de las capas.[19] La fase B_7, por el contrario, exhibe una estructura de tipo helicoidal (figura 1.12b).[19]

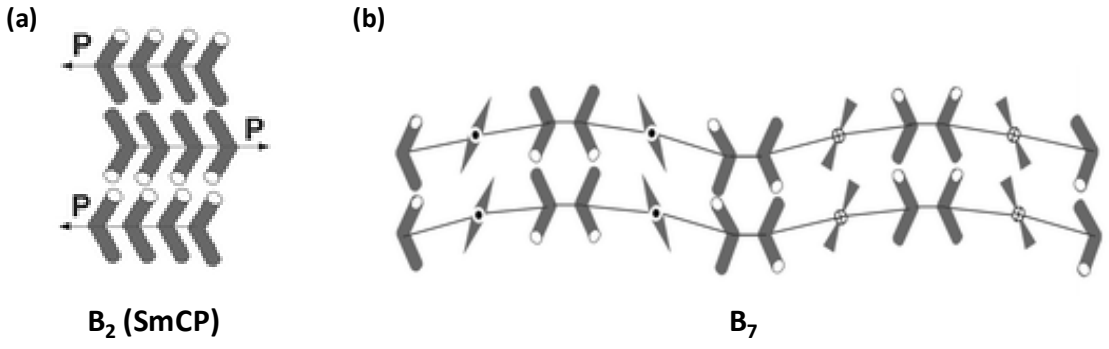


Figura 1.12 Representación esquemática de la organización molecular en las mesofases B_2 (**a**) y B_7 (**b**).

1.1.4 Técnicas de caracterización de los cristales líquidos termotrópicos

Se recoge ahora una breve mención a las técnicas básicas de caracterización de los cristales líquidos termotrópicos. Se trata, en todo caso, de técnicas térmicas que permitan la detección de las transiciones de fase experimentadas por el material al modificar la temperatura. Tres son las técnicas fundamentales, microscopía óptica de luz polarizada (MOP), calorimetría diferencial de barrido (DSC, por su nombre en inglés *differential scanning calorimetry*), y difracción de rayos X a ángulos bajos.

El uso de un microscopio óptico de luz polarizada acoplado a un equipo controlador de temperatura constituye la base de la técnica MOP. Ésta permite la observación de las texturas características de las mesofases, explorando la naturaleza anisotrópica de los cristales líquidos, en particular su birrefringencia, cuando la muestra es atravesada por un haz de luz polarizada.[40] El análisis de las texturas mostradas así como la comparación con los datos de la literatura permite alcanzar, normalmente, el conocimiento sobre la estructura de la mesofase.

La calorimetría diferencial de barrido permite identificar el número de transiciones de fase, la temperatura exacta a la que se producen, y el valor de las magnitudes termodinámicas ΔH y ΔS asociadas a las mismas.[41]

Por último, la difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable es primordial para el entendimiento de las estructuras de las mesofases.[42] Al tratarse de materiales parcialmente ordenados, los patrones de difracción resultan característicos, y de ellos puede extraerse información sobre la separación intermolecular en la fase líquido-cristalina, así como el orden propio de las mesofases. La relación de espaciados de los picos de Bragg en la región de ángulos bajos revela la organización a largo alcance de la mesofase, lo que es determinante para discernir su naturaleza (nemática, esméctica, columnar…).

No obstante, se debe mencionar que ninguna de estas técnicas por sí sola permite la caracterización absoluta del mesomorfismo de un material, de modo que se requiere el análisis conjunto de los resultados aportados por las diferentes técnicas.

1.2 Metalomesógenos

Los **metalomesógenos** se definen como **cristales líquidos que contienen metales**. Aunque la mayoría de las especies con propiedades mesomórficas son compuestos orgánicos, sin embargo, los metalomesógenos son materiales con comportamiento cristal líquido constituidos generalmente por compuestos de coordinación, por lo que incorporan en su estructura átomos metálicos.[10,11] Así, la posibilidad de modular las propiedades en

función de la variación del metal, el entorno de coordinación y los ligandos empleados constituyen un nuevo aporte al campo de los cristales líquidos. El poder combinar las características mesomórficas con las propiedades de los metales (actividad redox, magnetismo o luminiscencia, entre otras), ha conducido a una línea de investigación avanzada que se centra en la obtención de materiales moleculares con diferentes funcionalidades útiles para aplicaciones complejas y novedosas.

Es importante destacar que el metal no sólo juega un papel fundamental en la inducción de nuevas propiedades, sino que también permite la obtención de geometrías moleculares que no pueden alcanzarse en sistemas puramente orgánicos, o que en ocasiones modifica el comportamiento mesomórfico del ligando libre.[43]

Por tanto, mediante una selección adecuada del ion metálico se puede lograr una amplia variedad de entornos de coordinación, estereoquímicas y geometrías moleculares así como propiedades específicas que se suman al ordenamiento supramolecular del estado líquido-cristalino.

Los estudios de los primeros metalomesógenos se basaron en las formas tradicionales calamíticas y discóticas de los mesógenos orgánicos. Sin embargo, estas estructuras suelen conllevar elevadas temperaturas de transición a la mesofase, con lo que es frecuente observar la descomposición del compuesto.[10]

Con el objetivo de obtener especies más estables, con mesofases accesibles, se han realizado esfuerzos significativos buscando nuevos diseños moleculares empleando para ello estrategias como el uso de sistemas policatenares, la disminución de las interacciones laterales, el aumento de la polarización molecular y la disminución de la simetría molecular,[10] todas ellas de probada utilidad para lograr especies líquido cristalinas con propiedades adicionales y cuyo mesomorfismo se logre a temperaturas adecuadas para su implantación en los dispositivos tecnológicos.

1.3 Materiales luminiscentes y materiales cristal líquido luminiscentes

El interés de los materiales moleculares luminiscentes radica en sus aplicaciones, entre las que se pueden mencionar en microscopía de fluorescencia,[44] como sondas fluorescentes[45-47] y como sensores para reconocimiento molecular.[45-48] La necesidad de obtener sensores fluorescentes que respondan a la concentración de determinadas especies químicas responde a las numerosas ventajas que éstos presentan frente a las de los métodos analíticos convencionales basados en espectrofotometría de llama o a las de determinados métodos electroquímicos.[49] La elevada sensibilidad, selectividad y corto tiempo de respuesta confieren a estos materiales moleculares aplicabilidad en Química Analítica,

Microbiología, Ciencias Medioambientales y como herramientas para diagnóstico biomédico.[46-51]

Por otra parte, desde otros ámbitos, se encuentran las tecnologías basadas en el fenómeno de la electroluminiscencia. Dentro de éstas, es muy destacable la utilización de los luminóforos como componentes emisivos de diodos orgánicos emisores de luz (*organic light emitting diodes*, OLEDs).[47,52-58] Éstos son dispositivos electroluminiscentes capaces de convertir energía eléctrica en luz. La electroluminiscencia tiene lugar como consecuencia de la inyección de cargas (electrones y huecos) en un semiconductor orgánico, donde se recombinan dando lugar a la emisión de fotones (figura 1.13). Para lograr una buena eficacia, los OLEDs se construyen como sistemas multicapa, separando las diferentes funciones responsables de su funcionamiento (inyección de carga, transporte de carga, recombinación). En el centro se sitúa la capa emisora, adonde se transfiere la carga para formar estados los excitados que ocasionan la emisión.[54] En ocasiones, el material emisor se combina con un anfitrión, en cuyo caso éste es el que se excita y mediante transferencia de carga o energía da lugar a estados excitados en el luminóforo huésped.[53-55]

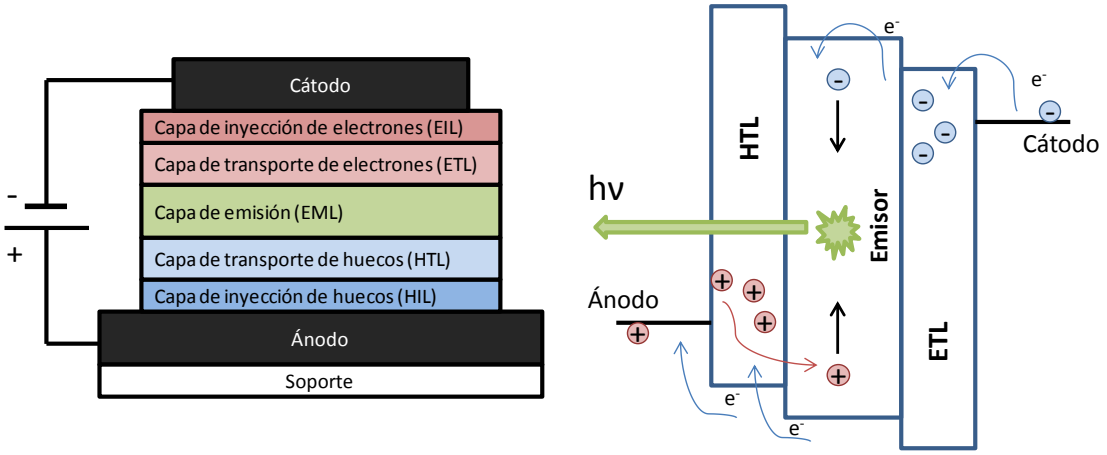


Figura 1.13 Estructura en capas y mecanismo de emisión en un dispositivo OLED.

Existen muchos materiales empleados en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes; en ellos, el ánodo suele ser óxido de indio y estaño (*indium tin oxide*, ITO) mientras que para el cátodo se emplea aluminio.[53-56] Los componentes emisivos de la capa de recombinación son de naturaleza orgánica u organometálica pudiendo tratarse de compuestos moleculares en el caso de los llamados SMOLED (*small molecule* OLED) o poliméricos, que participan en dispositivos PLED (*polimer* OLED).[55] Los primeros ejemplos se desarrollaron aprovechando la emisión fluorescente (a partir de estados singlete); sin embargo, las propuestas actuales se dedican a implantar luminóforos fosforescentes, ya que gracias a la emisión a partir de estados triplete se mejora drásticamente la eficiencia de los dispositivos.[56-58]

La inclusión de ambos tipos de luminóforos, fluorescentes y fosforescentes, en lo que se denominan OLEDs híbridos centra uno de los temas en máximo desarrollo en la actualidad. Dado que se encuentran escasos ejemplos de emisores orgánicos fosforescentes en el azul,[59] el combinar en el mismo dispositivo emisores fluorescentes en el azul junto con fósforos que emiten en el verde y en el rojo ha permitido desarrollar OLEDs de luz blanca o WOLEDs (*white* OLEDs), una tecnología prometedora y que parece capaz de constituir una futura y ventajosa generación en la industria de la iluminación.[58] Se trata, por tanto, de continuar investigando en la consecución de **especies moleculares emisoras en el azul** a efectos de lograr una emisión eficiente en OLEDs híbridos.

Por otra parte, otro de los temas punteros en el desarrollo de la Ciencia de Materiales se relaciona con la obtención y aplicación de materiales polifuncionales con el fin de cumplir con las exigencias que demanda la fabricación de dispositivos más versátiles y complejos. En este contexto, los **materiales moleculares luminiscentes con funcionalidades adicionales** ofrecen excelentes oportunidades en el desarrollo de nuevas tecnologías. En general, la obtención de cromóforos altamente emisivos y que puedan englobarse la denominada ***soft chemistry*** es una nueva oportunidad para la mejora de las aplicaciones relacionadas particularmente en el área de las telecomunicaciones y de los dispositivos electroluminiscentes.[60]

En este sentido, los materiales moleculares luminiscentes con comportamiento cristal líquido o **cristales líquidos luminiscentes** son un tipo de compuestos especialmente interesantes, ya que combinan sus propiedades fotofísicas con el orden supramolecular de las mesofases, ampliándose las posibles aplicaciones y **mejorando las características de los dispositivos** en los que se implantan al aportarles nuevas capacidades.

Así, la obtención de mesógenos intrínsecamente luminiscentes constituye una notable aportación en el campo de los dispositivos de cristal líquido (*liquid cristal displays*, LCDs)[61] y, por otra parte, la capacidad de auto ensamblaje o auto organización molecular de las mesofases puede ser también empleada para lograr emisores electroluminiscentes de luz polarizada[62] o bien constituir capas emisoras libres de defectos en dispositivos OLED.[63] En particular, los dispositivos electroluminiscentes de luz polarizada linealmente pueden ser útiles para eliminar la retro iluminación de las pantallas planas,[64,65] logrando una mayor eficiencia energética al emplear materiales emisores de luz como componente básico (los LCD actuales funcionan bloqueando selectivamente el paso de luz que procede de una fuente permanentemente encendida). Además, si ésta es polarizada, pueden simplificarse las pantallas al prescindir de los polarizadores, componentes necesarios en los *displays* convencionales.[66]

En dispositivos OLED, el uso de cristales líquidos como anfitrión en la capa emisiva se ha planteado para guiar la orientación molecular de los huéspedes, constituyendo así sistemas emisores anfitrión-huésped polarizados, los cuales presentan su emisión preferentemente en una única dirección.[65,66]

Otras aplicaciones interesantes de los **cristales líquidos bifuncionales** con **propiedades ópticas** están relacionadas con su inclusión en dispositivos con **capacidad de fotorrespuesta**, que incluyen desde aquellos relacionados con el almacenamiento de información en memorias ópticas[67-69] a los que convierten estímulos luminosos en movimiento (efecto fotomecánico).[70] A este fin, deben obtenerse sistemas que combinen el comportamiento cristal líquido con **fotocromismo**.[68] Para ello, los mesógenos deben incluir entidades capaces de reaccionar a estímulos luminosos, lo que resulta en una transformación de las propiedades ópticas del material bajo una radiación concreta.[67] Por ejemplo, las moléculas que contienen grupos azobenceno o estilbeno experimentan isomerización inducida por irradiación con luz de longitud de onda adecuada,[67,68] lo cual genera un cambio de la forma molecular que se traduce en diferentes efectos fotoinducidos, como cambios de color,[71] de orientación molecular,[72] efectos fotomecánicos,[69,73] transiciones de fase isotermas[74] e inducción de quiralidad,[75] entre otros.

1.4 Materiales luminiscentes basados en complejos de difluoruro de boro

Como ya se ha mencionado, existen numerosas aplicaciones que requieren de la utilización de sistemas moleculares altamente luminiscentes. Para su implantación, dichos luminóforos deben satisfacer determinadas características que los conviertan en adecuados para su uso en los dispositivos. Así, las moléculas deben presentar un elevado coeficiente de absorción, relacionado con una buena eficacia de recolección de fotones, y un elevado rendimiento cuántico, que da cuenta de una alta tasa de conversión de los fotones absorbidos en fotones emitidos. Es deseable también contar con materiales de alta fotoestabilidad así como buena estabilidad química frente a agentes presentes en el medio en que vayan a implementarse. Adicionalmente, es idóneo que las propiedades fotofísicas, como por ejemplo el color de emisión, puedan ser moduladas mediante cambios sencillos en la estructura química, de modo que se amplíe la versatilidad de estos sistemas.

En este contexto, ha surgido el desarrollo de **fluoróforos** basados en compuestos de **organoboro tetracoordinados** y que presentan un ligando quelante de elevada conjugación π y dos coligandos (figura 1.14).[56,76-78]

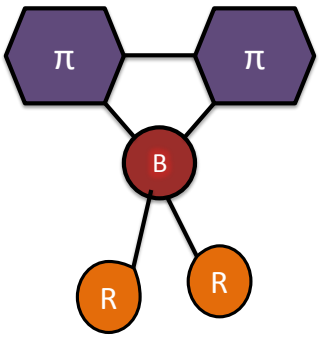


Figura 1.14 Complejos de boro tetracoordinados portando un ligando quelante de elevada conjugación π.

Este tipo de compuestos resulta atractivo para aplicaciones optoelectrónicas, como sensores y como sondas fluorescentes en medios biológicos. En general, el ligando quelante suele ser de naturaleza monoaniónica, lo que permite alcanzar complejos neutros y, al establecerse enlaces covalentes, la carga negativa aportada por el ligando se deslocaliza hacia el átomo de boro, contribuyendo a estabilizar el quelato y, como consecuencia, la conjugación del ligando se refuerza. Comúnmente, el orbital LUMO está localizado en el ligando quelante, mientras que el HOMO se encuentra también en el ligando quelante o bien en los otros grupos enlazados al átomo de boro, según sea su naturaleza. Así, las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ del quelato o las transiciones de transferencia de carga de los otros grupos al quelato son responsables de la luminiscencia de esta clase de moléculas.[56]

De entre los compuestos de organoboro que cumplen la estructura mencionada, los más destacados son los derivados de dipirrometeno y los de β-dicetonato. En particular, el primer derivado de los del tipo 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno, habitualmente conocidos como BODIPY, por la abreviatura de *boron difluoride-dipyrromethene* (figura 1.15), fue descubierto en 1968,[79] y constituyó el inicio de una serie de especies análogas cuyas propiedades han sido valoradas muy positivamente.[80,81]

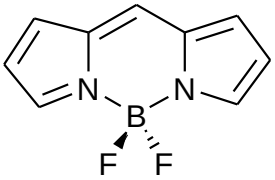


Figura 1.15 4,4-difluoruro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (BODIPY).

Las características espectroscópicas de estos sistemas los hacen muy atractivos como fluoróforos cuando la excitación tiene lugar entre 500 y 600 nm, produciendo bandas agudas de intensa emisión en la región del rojo (550-650 nm). Los coeficientes de absorción son superiores a 8×10^4 $mol^{-1}Lcm^{-1}$ y los rendimientos cuánticos de fluorescencia son cercanos a la unidad, incluso en medios polares.[82] Además, mediante

ligeras modificaciones en su estructura molecular se pueden modular sus propiedades espectrales.[80] Consecuentemente, estos cromóforos han encontrado su lugar en un creciente número de aplicaciones en Tecnología de Materiales y en el campo de la óptica fluorescente. Por mencionar algunos ejemplos recientes se puede citar su uso como quimiosensores, [83] agentes de imagen, [84] sondas moleculares para marcaje de proteínas y ADN, [85] y en el campo de materiales para la energía como luminóforos en láseres[86] y en células solares, tanto como agentes de transferencia de energía[87] como fotosensibilizadores.[88]

Sin embargo, a pesar de sus ventajosas características, los BODIPYs presentan algunos inconvenientes, especialmente para ciertas aplicaciones biológicas. El uso de sondas luminiscentes *in vivo* ha despertado un notable interés, sin embargo, los sistemas BODIPY emiten en torno a 600 nm, mientras que las células y tejidos son sólo transparentes a la radiación de longitud de onda superior a 800 nm.[80] Por otro lado, no hay muchos ejemplos de BODIPYs solubles en agua, y en numerosas ocasiones son inestables frente a la hidrólisis, experimentado las disoluciones acuosas una atenuación progresiva del color debido a la lenta hidrólisis de los enlaces B – N.[82]

Por el contrario, los organoboranos del tipo difluoruro de boro-1,3-dicetonato portadores de sustituyentes aromáticos, de elevada conjugación π, (compuestos derivados del difluoruro de boro-diaroilmetanoato, figura 1.16) parecen solventar estas limitaciones.

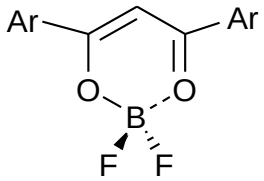


Figura 1.16 Difluoruro de boro-diaroilmetanoato.

Al igual que los BODIPYs, presentan características fotofísicas adecuadas para su aplicabilidad, como sus elevados coeficientes de absorción y buenos rendimientos cuánticos de fluorescencia; sin embargo, su emisión tiene lugar en la región del azul puesto que la longitud de onda de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ es mucho más energética que la de los análogos de dipirrometeno.[82,89-100] Adicionalmente, son mucho más estables frente a la hidrólisis y presentan una gran versatilidad debido a la facilidad de modificar químicamente el ligando quelante traduciéndose esto en una potencialidad para la modulación del color de emisión y el rendimiento cuántico, propiedades que también son afectadas por el medio circundante, de modo que pueden actuar como sensores de viscosidad o polaridad.[82]

Otro hecho destacable es su elevada sección de cruce para la absorción de dos fotones, de interés para sus aplicaciones en óptica no lineal.[82,101,102] Esta característica es necesaria para la utilización de los fluoróforos en microscopía de fluorescencia de excitación de dos fotones.[103-105] Así, al presentar los derivados difluoruro de boro-β-dicetonato su emisión lineal en el azul, la excitación de dos fotones se produce en el IR cercano, radiación transparente para los tejidos.

Así, debido a las desventajas de los sistemas BODIPY para aplicaciones biológicas *in vivo*, y también a la necesidad de encontrar fluoróforos emisores en el azul adecuados para su implantación en dispositivos electroluminiscentes,[76] gran parte de la investigación actual se centra en la clase de materiales del tipo β-dicetonato de difluoruro de boro. Se considera interesante profundizar en las propiedades químicas y fotofísicas de estos complejos.

Los derivados del tipo difluoruro de boro-β-dicetonato se describieron por primera vez en 1924 al tratar diferentes 1,3-dicetonas (acetilacetona, *Hacac*; benzoilacetona, *Hbzac* y dibenzoilmetano, *Hdbm*) con BF_3, dando lugar a complejos monosustituidos conllevando la eliminación de una molécula de HF,[106] lo cual se encontró en marcado contraste con el comportamiento observado frente al resto de haluros de boro, en cuyo caso, la reacción originó sales del tipo bis-dicetonato de boronio.[107]

Sin embargo, no fue hasta 1969 cuando se llevó a cabo un estudio sistemático de las propiedades espectroscópicas de diferentes derivados portando en los ligandos sustituyentes alifáticos y/o aromáticos en las posiciones 1 y 3.[89] La naturaleza quelante de los mismos confiere a los complejos una elevada estabilidad derivada de la existencia de dos híbridos de resonancia, como se indica en la figura 1.17.

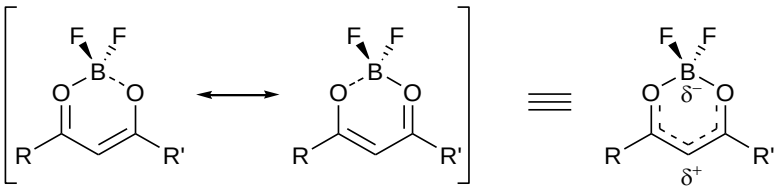


Figura 1.17 Formas resonantes en compuestos de tipo BF_2-β-dicetonato.

Tal estructura induce una separación de cargas dando lugar a elevados momentos dipolares (7.6 D en BF_2*acac* y 6.7 D en BF_2*dbm*).[92] También implica una pérdida del carácter carbonílico de los enlaces C=O de la β-dicetona, siendo este hecho corroborado por los datos espectroscópicos.[89,92,93,108]

Los primeros estudios de fotoluminiscencia de estas especies se llevaron a cabo en las décadas de 1980 y 1990,[90-93] mostrando una intensa emisión fluorescente en disolución

asociada a la banda de excitación π – π*, con valores significativos del rendimiento cuántico de fluorescencia, los cuales dependen de la naturaleza de los sustituyentes unidos a la entidad quelante, siendo superiores los de los compuestos con grupos aromáticos en su estructura. No obstante, hasta la década de 2000 no han proliferado los estudios que han tratado de relacionar las propiedades emisivas con las características de los complejos al introducir grupos electrodonantes o electroaceptores en los ligandos β-dicetonato así como por la inclusión de distintos radicales sustituyendo a los átomos de flúor unidos al átomo de boro.[82,94-100]

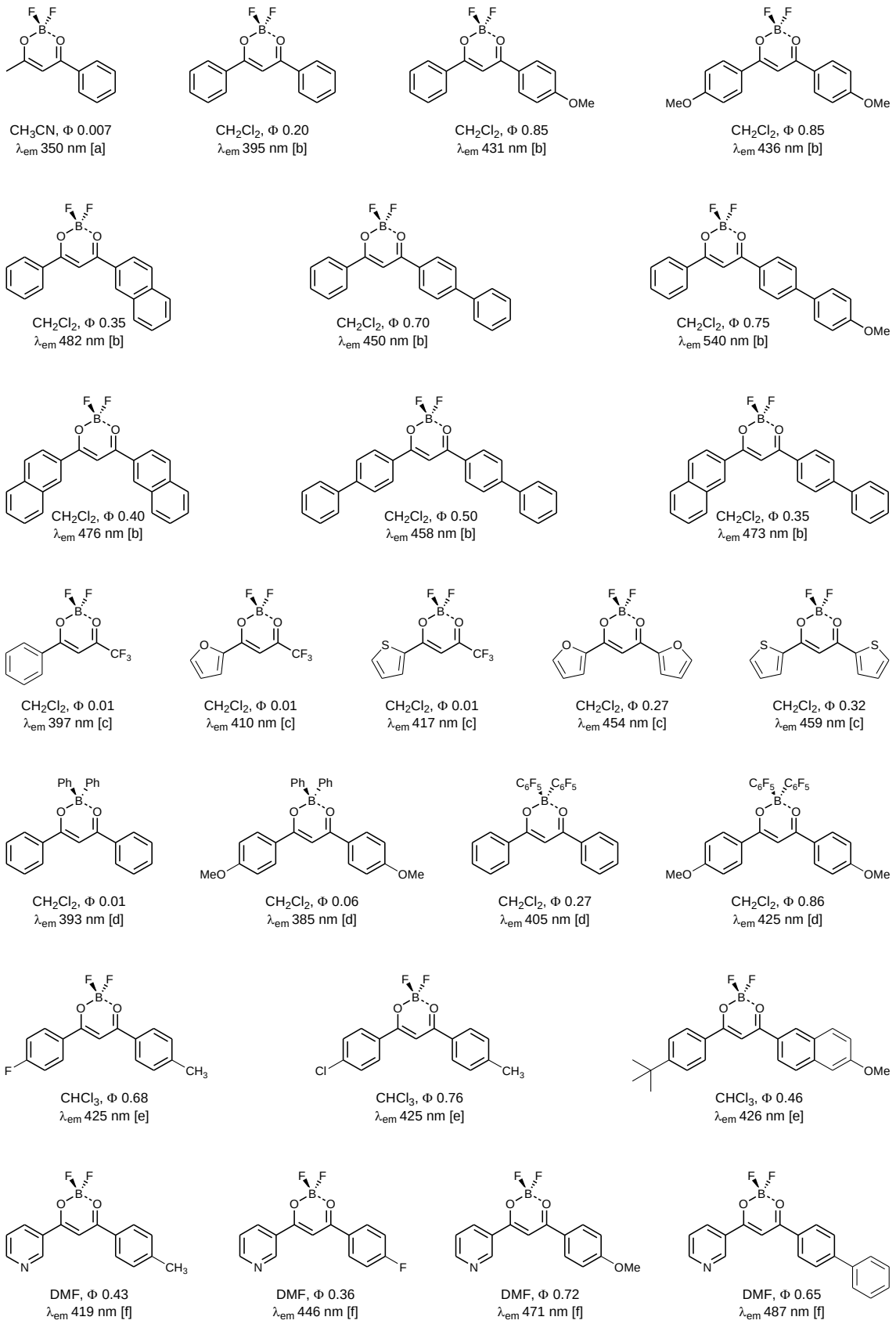
La revisión de estos estudios (figura 1.18) nos ha permitido extraer algunos rasgos que son importantes para poder diseñar nuevos fluoróforos con mejores propiedades, y que se mencionan a continuación:

- La naturaleza del ligando dicetonato es determinante para modular las propiedades fotofísicas de sus correspondientes complejos de BF_2. En general, la emisión siempre se produce en la región del azul aunque una extensión de la conjugación π desplaza batocrómicamente el máximo.

- El rendimiento cuántico de fluorescencia depende marcadamente de la conjugación π en el ligando, encontrándose una mayor eficacia de la emisión a mayor extensión de la conjugación. La presencia de dos sustituyentes aromáticos en posiciones 1 y 3 es un requerimiento necesario para que la fluorescencia sea apreciable mientras que cuando uno de los sustituyentes es alifático ésta prácticamente desaparece.

- La diferente naturaleza de los coligandos enlazados al átomo de boro no modifica el comportamiento de los espectros de absorción,[90] si bien la ausencia de átomos de flúor directamente enlazados al boro hace disminuir considerablemente el rendimiento cuántico. No obstante, la presencia de enlaces C – F en estos grupos no va en detrimento de las propiedades fotofísicas.

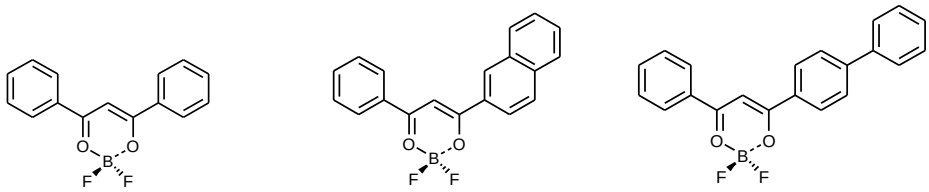
- La inclusión de grupos electrodonantes enlazados a los sustituyentes aromáticos de la β-dicetona es determinante para mejorar las propiedades fotofísicas, dando lugar a excelentes rendimientos cuánticos de fluorescencia, efecto que se magnifica especialmente en el caso de los grupos de tipo alquiloxi. Por el contrario, los grupos electroaceptores no parecen modificar la intensidad de la luminiscencia.



[a] Ref. 93, [b] Ref. 82, [c] Ref. 94, [d] Ref. 95, [e] Ref. 99, [f] Ref. 100

Figura 1.18 Especies BF_2-β-dicetonato previamente descritas junto con sus propiedades fotofísicas.

Hay que mencionar también que estudios de solvatocromismo en este tipo de especies muestran un desplazamiento hacia el rojo de la emisión al aumentar la polaridad del disolvente, hecho consistente con un aumento del momento dipolar del estado excitado.[82] A su vez, el rendimiento cuántico de fluorescencia disminuye en medios polares (figura 1.19).



	λ_{em} / nm	Φ_F		λ_{em} / nm	Φ_F		λ_{em} / nm	Φ_F
Ciclohexano	407	0.05	Ciclohexano	407	0.35	Ciclohexano	408	0.15
Acetona	394	0.10	Acetona	501	0.50	Acetona	451	0.50
Acetonitrilo	402	0.10	Acetonitrilo	523	0.50	Acetonitrilo	468	0.65
Etanol	405	0.01	Etanol	530	0.01	Etanol	454	0.40
DMSO	405	0.01	DMSO	502	0.30	DMSO	469	0.01

Ref. 82

Figura 1.19 Solvatocromismo en algunos derivados del tipo $[BF_2(OO^{Ar1,Ar2})]$.

Por otra parte, se ha relacionado la emisión en estado sólido con las estructuras moleculares de los compuestos.[109-122] La intensidad de fluorescencia no sólo depende de factores electrónicos sino también geométricos. Las interacciones de apilamiento $\pi - \pi$ son importantes en la formación de arquitecturas supramoleculares en compuestos aromáticos, y esto afecta significativamente a las propiedades espectrales de los fluoróforos, particularmente en lo que se refiere a la posible naturaleza de la emisión a través de excímeros.

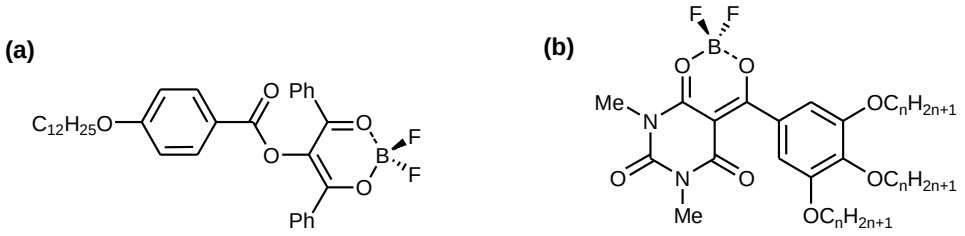
En general, se ha sugerido que una elevada planaridad permite una mayor eficacia de las interacciones $\pi - \pi$ intermoleculares, siendo responsables de una mayor intensidad de fluorescencia en estado sólido. En este sentido, una mayor rigidez de los ligandos quelantes, y aquéllos que originan estructuras en las que las moléculas se empaquetan de forma coplanar se relacionan con una emisión más efectiva.[119] Adicionalmente, se debe notar que la emisión a través de excímeros se ve favorecida cuanto mejor sea el solapamiento entre los sistemas π de moléculas vecinas.[123]

En lo que concierne a las aplicaciones ya descritas de estos sistemas, se pueden citar algunos ejemplos como la fabricación de dispositivos OLED,[122] detectores de cambios de temperatura y concentración de O_2[123] y sensores frente a diversos tipos de anión.[124] Estos ejemplos ilustran el interés de los complejos BF_2-β-dicetonato, que se encuentran presentes en aplicaciones de distinta clase.

Sin embargo, a pesar de la utilidad que muestran los cristales líquidos luminiscentes, como se mencionó previamente, son escasos los ejemplos en la bibliografía de compuestos del mencionado tipo **difluoruro de boro-β-dicetonato** que presenten comportamiento **mesomórfico**, pudiendo citar a continuación los dos únicos ejemplos descritos hasta el momento.

El primero corresponde a un derivado funcionalizado con el sustituyente dodeciloxibenzoiloxi en la posición 2, y grupos fenilo en las posiciones 1 y 3 del β-dicetonato (figura 1.20a).[125] La presencia de la cadena alquílica extensa confiere forma calamítica a la molécula, lo cual está en relación con el mesomorfismo esméctico y nemático exhibido por el compuesto y se ha sugerido que la unión éster extiende la conjugación e incrementa la flexibilidad dando lugar al citado polimorfismo líquido-cristalino. Aunque se indica el carácter emisivo del compuesto no se aporta el valor del rendimiento cuántico de fluorescencia ni se relacionan las propiedades fotofísicas con las de análogos descritos previamente.

Por otra parte, recientemente se ha publicado que derivados del ácido barbitúrico modificados incluyendo un sustituyente trialquiloxifenilo muestran comportamiento cristal líquido enantiotrópico exhibiendo una mesofase nemática pero no se establece la naturaleza luminiscente (figura 1.20b).[126]



Cr 89ºC **SmA** 102ºC **N** 124 ºC **I** (Ref. 125)

***n* = 12**; **Cr** 54 ºC **N** 71 ºC **I** (Ref. 126)
***n* = 14**; **Cr** 63 ºC **N** 69 ºC **I** (Ref. 126)

Figura 1.20 Derivados mesomórficos del tipo BF_2-β-dicetonato reportados en la bibliografía.

Estos dos únicos ejemplos dan cuenta de que, a pesar del gran potencial que muestran estos materiales moleculares, de la facilidad de modificar la estructura de los ligandos y de los estudios que se han llevado a cabo para racionalizar los factores que afectan a las propiedades fotofísicas de los complejos, **no se han investigado** los **factores** que pueden ser útiles para la obtención de **propiedades cristal líquido** en **este tipo de fluoróforos altamente luminiscentes**.

En el campo de los **metalomesógenos** los ligandos juegan un papel primordial para determinar el mesomorfismo ya que mediante un adecuado diseño del ligando se pueden

introducir cambios en la forma molecular y en la polarización de la especie de modo que se puedan alcanzar los factores determinantes de la existencia de mesofases.[10,11]

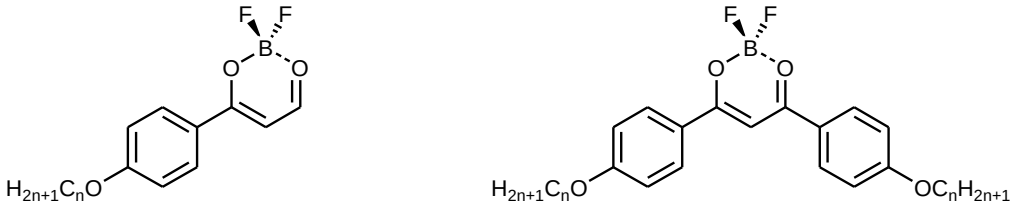
En este sentido, es importante destacar que una de las clases de ligandos más utilizados en la consecución de numerosos derivados metalomesogénicos corresponde a las 1,3-diaril-β-dicetonas portadoras de cadenas alifáticas extensas en los grupos aromáticos.[127-168] Éstas han mostrado su capacidad para actuar como ligandos y adicionalmente, en algunas ocasiones, logrado ser especies mesogénicas en sí mismas.[127-130,136,140,146,148,151,169-171]

De entre los **β-dicetonato-complejos** más estudiados se cuentan aquéllos que incorporan metales de transición, para los cuales se ha descrito una gran variedad de estructuras tanto calamíticas como discóticas, generadas por la combinación del centro metálico, que aporta una geometría de coordinación específica para el *core*, con ligandos de diferente número de cadenas flexibles laterales, que modulan la forma global, permitiendo lograr, dependiendo de estos factores, mesofases lamelares, esmécticas, nemáticas y/o columnares.[127-159]

A pesar del amplio conocimiento de especies de **metales de transición**, y, más recientemente, del desarrollo de homólogos de **iones lantánidos**,[162-168] por el contrario, el estudio de complejos de elementos del bloque p ha sido mucho más limitado.[150,161] En particular, existen **escasos** ejemplos de **compuestos de boro** con propiedades mesomórficas. Se han descrito compuestos de pirazabol que exhiben mesofases discóticas o *bent-core*,[172-174] y derivados orgánicos de *closo*-boranos con carácter esmectogénico y nematogénico,[175-178] además de los β-dicetonatos de difluoruro de boro ya mencionados anteriormente[125,126] y algún compuesto derivado de BODIPY.[179-181]

En este contexto, resultados previos del grupo de investigación en el que se ha desarrollado el trabajo de esta tesis se centraron en el estudio de complejos derivados del **dibenzoilmetanoato de BF_2** incluyendo cadenas alquílicas extensas en los anillos aromáticos sustituyentes.[97] Desafortunadamente, los nuevos compuestos **no exhibieron comportamiento cristal líquido**. Aun así, se determinó su excelente naturaleza fotoluminiscente, presentando una intensa emisión fluorescente en la región del azul y con valores apreciables de rendimiento cuántico (figura 1.21).

Bajo estas premisas, consideramos necesario **investigar los elementos que puedan influir en alcanzar propiedades mosomórficas en estos sistemas moleculares altamente luminiscentes**.



[$BF_2(OO^{R(n)})$]
n = 12 - 18;CH_2Cl_2: λ_{em} 402 - 407 nm; Φ_F 0.69 - 0.84

[$BF_2(OO^{R(n)R(n)})$]
n = 10 - 18;CH_2Cl_2: λ_{em} 440 nm; Φ_F 0.48 - 0.66

Ref. 97

Figura 1.21 Propiedades fotofísicas de compuestos del tipo difluoruro de boro-alquiloxifenil-propano-1,3-dionato.

1.5 Cristales líquidos luminiscentes basados en compuestos de coordinación de iones lantánidos

En el campo de los cristales líquidos luminiscentes, una de las clases de compuestos cuya investigación se encuentra en continua expansión es la correspondiente a compuestos de coordinación derivados de iones lantánidos.[182] Los elevados y variables números de coordinación de los mismos dan lugar a geometrías extensas y, habitualmente, difíciles de predecir, lo que constituye un reto a la hora de lograr lantanidomesógenos.[182] Por otra parte, las propiedades ópticas y magnéticas de los iones lantánidos presentes en estos materiales anisotrópicos, amplían su campo de aplicabilidad, ofreciendo nuevas e interesantes posibilidades para su uso en la tecnología LCD y en la de los OLEDs.[182-184]

En particular, uno de los iones más utilizados, debido a sus propiedades emisivas, es el Eu^{3+}.[185] Sus bandas estrechas de emisión en la región del rojo, y los largos tiempos de vida del estado excitado aportan a sus complejos un elevado interés relacionado, con aplicaciones en electroluminiscencia,[184-186] triboluminiscencia,[187] láseres[183] y sondas luminiscentes,[188] entre otras.

La luminiscencia del Eu^{3+} es relacionada a transiciones que involucran a estados electrónicos originados a partir de configuraciones $4f^n$ y, consecuentemente, las líneas de emisión están escasamente influidas por la naturaleza de los ligandos.[183] Sin embargo, la absorción es débil y, por tanto, la intensidad de emisión no es alta, problema solventado mediante el empleo de ligandos que den lugar al conocido como efecto antena o sensibilización luminiscente. Según éste, la energía absorbida en la región UV por el ligando se transfiere al ion metálico, contribuyendo a aumentar la eficiencia de la emisión.[182,183]

Adicionalmente, la ruptura de la simetría del centro metálico suele conducir a una mayor intensidad de la emisión.[182,183,189,190] Así, en general, en los complejos de Eu^{3+}, la

transferencia de energía tiene lugar desde los estados triplete del ligando hacia los niveles de energía ^5D, y la desexcitación radiativa se produce desde el nivel $^5D_0$ hacia los niveles ^7F_J (figura 1.22) siendo la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ observada a una longitud de onda de aproximadamente 612 nm.[183]Adicionalmente, la estructura fina de los espectros de luminiscencia puede utilizarse con el fin de comprobar la simetría de la primera esfera de coordinación de los complejos, debido a la alta sensibilidad de la emisión de dichos iones a ligeros cambios estructurales.[182,183,191]

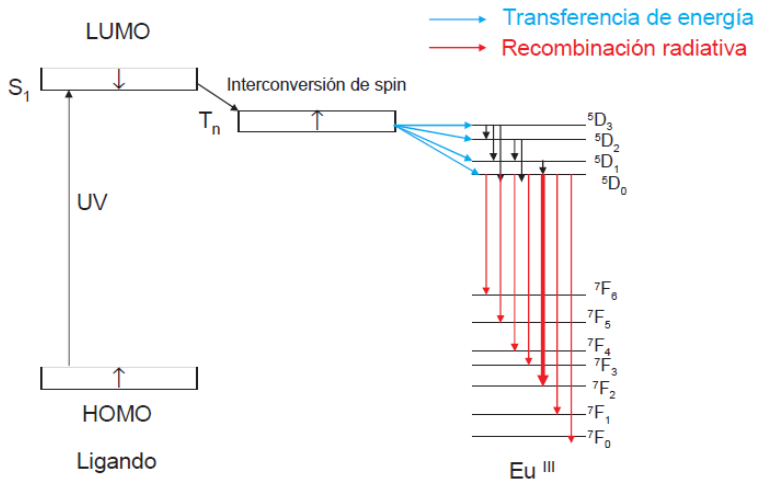


Figura 1.22 Mecanismo de luminiscencia del europio(III).[189]

No obstante, a pesar de todas las ventajosas propiedades aportadas por los **iones lantánidos**, es precisamente su presencia en los complejos la que **dificulta** la consecución de **mesomorfismo**.[182] El gran tamaño de los centros metálicos, con elevados números de coordinación, suele conducir a un drástico **descenso** de la **anisometría molecular**, lo que finalmente causa elevadas temperaturas de transición y estrechos márgenes de estabilidad de las mesofases, si es que éstas se alcanzan.[182] Esto ha llevado, en general, a considerar como alternativa el dopaje de materiales mesogénicos con complejos luminiscentes para su empleo en dispositivos luminiscentes.[183] Sin embargo, **recientemente** se ha empezado a lograr resultados positivos en el **diseño de nuevos lantanidomesógenos** que exhiben mesofases a menores temperaturas de transición.[182,192,193]

En este contexto, se han desarrollado diferentes aproximaciones basadas en: a) la encapsulación del ion lantánido en grandes cavidades originadas por ligandos promesogénicos de tal manera que se mantenga una forma molecular global calamítica o discótica, b) la separación mediante espaciadores de la entidad lantánidocompleja y el *core* rígido de un cristal líquido c) la inclusión de un alto número de cadenas periféricas flexibles en los compuestos de coordinación del ion lantánido.[182] Aunque estas estrategias han sido útiles en la síntesis de materiales mesogénicos, es preciso continuar en esta investigación en el futuro dado que las estructuras obtenidas son, en general, bastante

ordenadas y de elevadas temperaturas de fusión y *clearing*, de acuerdo con el alto número de electrones aportado por el centro metálico, lo que conduce al incremento de la cohesión intermolecular. El principal reto a superar en este tipo de materiales debe dirigirse hacia la **consecución de un diseño molecular** que **solvente** dichos **inconvenientes**.

1.6 Cristales líquidos iónicos

El diseño convencional de las moléculas mesogénicas neutras puede extenderse al considerar su constitución por grupos iónicos, dando lugar a los materiales conocidos como cristales líquidos iónicos. Éstos pueden definirse como líquidos iónicos (sales de temperatura de fusión inferior a los 100 ºC)[194] que exhiben mesomorfismo, o bien como cristales líquidos constituidos por cationes y aniones.[195,196] Dichas características implican que algunas de sus propiedades difieren significativamente respecto de las de los cristales líquidos tradicionales, al presentar conjuntamente el **ordenamiento supramolecular y la anisotropía** propia de los **mesógenos**, **junto con** las interesantes **propiedades** de los **líquidos iónicos**, como baja presión de vapor o conductividad iónica, todas ellas modulables por la adecuada selección de los componentes de las sales.

Para lograr mesógenos iónicos se ha utilizado, generalmente, un diseño que consiste en combinar un anión con una entidad catiónica que contenga una cabeza polar cargada positivamente enlazada a un sustituyente alquílico hidrofóbico de cadena extensa.[195,196] Los principales factores que gobiernan la formación y estabilización de las mesofases son las repulsiones intercatiónicas, las fuerzas de Van der Waals entre las colas hidrofóbicas y los enlaces de hidrógeno entre aniones y cationes.[197]

En todo caso, la variación de las propiedades se puede alcanzar tanto por el alargamiento de la cadena alifática para un *core* determinado, como por el control del contraión. Bajo estas consideraciones, en los últimos 15 años, a la zaga del crecimiento exponencial en el campo de los líquidos iónicos, se han investigado mesógenos iónicos basados en cationes amonio, fosfonio, piridinio e imidazolio, principalmente,[195,196] aunque recientes investigaciones exploran también otros cationes como el triazolio.[198] En este sentido, los mejores resultados (mesofases accesibles a menores temperaturas, facilidad de obtención y versatilidad de los componentes de cara a las aplicaciones) se han logrado para las sales basadas en cationes derivados de heterociclos.[195,196]

El mencionado diseño, así como la naturaleza de las interacciones establecidas, conduce normalmente a la estabilización de mesofases lamelares para los cristales líquidos iónicos, de acuerdo con la segregación de las regiones hidrofílicas e hidrofóbicas y la minimización del volumen del mesógeno, para lo cual es fundamental el papel del

anión.[195,196] Así, aunque la fase N es común en mesógenos neutros orgánicos, se observa raramente en cristales líquidos iónicos. La mesofase más comúnmente encontrada para éstos es la SmA, aunque en este caso los mesógenos muestran una elevada tendencia al alineamiento homeotrópico, dificultando, en ocasiones, la obtención de buenas texturas ópticas en su observación por MOP. Por el contrario, la fase SmC es infrecuente, al igual que la N.

No obstante, la naturaleza peculiar de las interacciones inducidas por la presencia de iones conduce a la estabilización de algunas fases raramente observadas en mesógenos neutros, como la nemática discótica. Adicionalmente, se han descrito nuevas fases exclusivas de este tipo de especies, como la SmT (figura 1.23a), propia de los mesógenos de amonio, y que se caracteriza por la distribución en capas tetragonales separadas por las colas alifáticas,[199] o la fase SmA_2 (figura 1.23b), encontrada en sales de fosfonio,[196] y que presenta una estructura en bicapa, es decir, cationes y aniones se separan por una doble capa de grupos alquílicos.

Aunque los cristales líquidos iónicos no han encontrado aplicación en el campo de los LCD, debido a su tardía aparición en el panorama de los cristales líquidos termotrópicos, han despertado interés debido a su conductividad iónica anisotrópica y su naturaleza como solventes organizados.[195,196] El autoensamblaje de las entidades iónicas en la fase fluida mejora la capacidad del transporte iónico, de modo que los cristales líquidos iónicos son útiles en electrónica molecular, exhibiendo conductividad mono- o bidimensional en función del tipo de mesofase.[200] Otra de las aplicaciones frecuentes relacionada con esta característica es su empleo como electrolitos en células solares, ya que han demostrado una elevada estabilidad térmica y largos tiempos de vida útil.[201] Finalmente, mencionar también que la autoorganización propia de la mesofase combinada con la buena capacidad solvente permite su utilización como medios organizados de reacción, lo que conduce a la ordenación de los solutos modificando la regioselectivad en reacciones orgánicas.[202]

Por otra parte, en relación a los metalomesógenos iónicos, su preparación y estudio supone un reto para la obtención de materiales bifuncionales con aplicaciones avanzadas. En este contexto, el principal campo de investigación se ha dirigido hacia la preparación de materiales con conductividad iónica, requeridos para la fabricación de OLEDs de mayor eficacia, ya que el estado mesomórfico favorece el transporte de huecos hacia el centro metálico.[203]

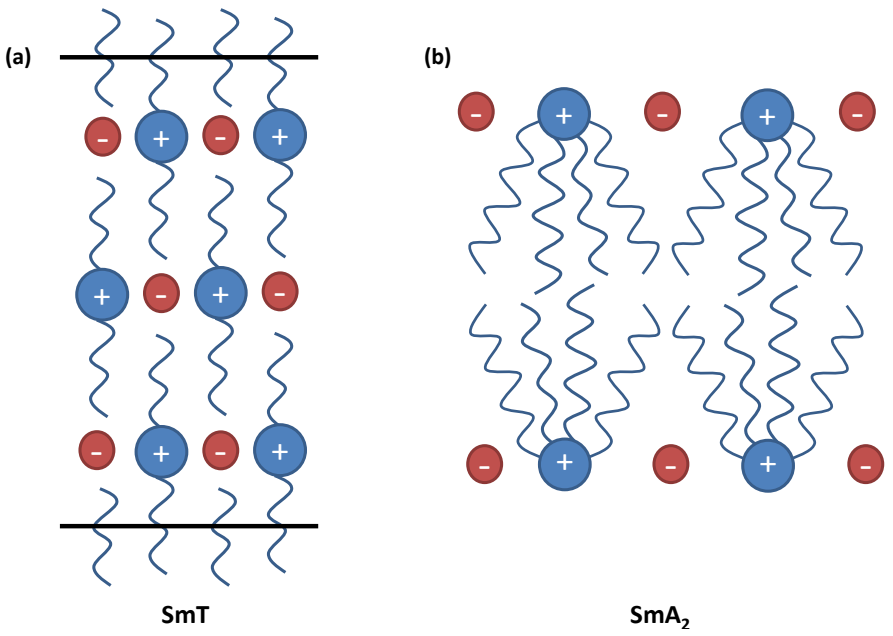


Figura 1.23 Representación esquemática del ordenamiento de las mesofases SmT (**a**) y SmA_2 (**b**).

En los metalomesógenos iónicos se han considerado dos tipos de diseño. Por un lado, introducir el átomo metálico en la entidad no mesogénica de la sal[204] y así combinar los cationes portadores de cadenas extensas con aniones complejos. Por otro lado, las especies de mayor interés son las consistentes en complejos metálicos cargados positivamente que incorporan ligandos mesogénicos.[205] De entre éstos, los más investigados son aquéllos que contienen metales apropiados para dotar de luminiscencia al material. En particular, el empleo de iones lantánidos implica a las especies más conocidas, si bien presentan una cierta desventaja ya que en ocasiones los contraiones se encuentran en la primera esfera de coordinación del centro metálico, lo que impide la segregación de las cargas positivas y negativas, necesaria para que el compuesto sea un auténtico mesógeno iónico.[192]

Otros ejemplos encontrados se basan en complejos con Ag^+ y Au^+,[206] metales que favorecen la geometría calamítica de acuerdo con su entorno de coordinación lineal. Las interacciones argentofílicas o aurofílicas son la base de las propiedades luminiscentes, adicionalmente a su contribución a la estabilización de las mesofases en los complejos de Au(I).[207] No obstante, sus temperaturas de transición son elevadas, lo que provoca su descomposición, dificultando su aplicabilidad.

A pesar de la elevada variedad de **cristales líquidos iónicos** descrita, el **reto actual** reside en alcanzar un completo entendimiento de los factores que conducen a la estabilización de las mesofases, de modo que se permita efectuar un **diseño racional** de las especies requeridas para una aplicación determinada.

1.7 Referencias

1 D. Demus, J. W.Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Eds.), *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

2 F. Reitnizer, *Monatsch. Chem.*, 1888, **9**, 421.

3 O. Lehmann, *J. Phys. Chem.*, 1889, **8**, 462.

4 J. W. Goodby, D. W. Bruce, M. Hird, C. Imrie, M. Neal, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2631.

5 J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, V. Görtz, M. Drager, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S.-E. Lee, E. P. Rayner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 2754.

6 D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2001, **364**, 25.

7 D. Lacey en *Introduction to Molecular Electronics*, M. R. Bryce, D. Bloor (Eds.), Edward Arnold, Londres, 1995.

8 H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **27**, 113.

9 C. Tschierske, *Prog. Polym. Sci.*, 1996, **21**, 775.

10 J. L. Serrano (Ed.), *Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications*, VCH, New York, 1996.

11 B. Donnio, D. W. Bruce en *Liquid Crystals II. Metalomesogens*, D. M. P. Mingos (Ed.), *Struct. Bond.*, **95**, 193, Springer, Berlín, 1999.

12 B. Donnio, S. Buathong, I. Bury, D. Guillon, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1495.

13 G. Friedel, *Ann. Phys.*, 1922, **18**, 273.

14 Y. Hendrikx, A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **165**, 233.

15 C. Tschierscke, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, 2001, **97**, 191.

16 A. Skoulios, D. Guillon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **165**, 317.

17 C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1485.

18 H. Takezoe, K. Kishikawa, E. Gorecka, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2412.

19 G. Peltz, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 707; R. A. Reddy, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 907.

20 B. Das, S. Grande, A. Eremin, M. Schröder, S.Diele, G. Pelzl, H. Kresse, W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, 2003, **30**, 529; F. C. Yu, L. J. Yu, *Liq. Cryst.*, 2008, **35**, 799.

21 E. Cavero, D. P. Lydon, S. Uriel, R. de la Fuente, J. L. Serrano, R. Giménez, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 5175.

22 W.-S. Bae, J.-W. Lee, J.-I. Lin, *Liq. Cryst.*, 2001, **28**, 59; V. V. Zuev, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2007, **77**, 1266.

23 A. C. Albéniz, J. Barberá, P. Espinet, M. C. Lequerica, A. M. Levelut, F. J. López-Marcos, J. L. Serrano, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 133; C. K. Lee, H. H. Peng, I. J. Lin, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 530.

24 D. Pucci, G. Barberio, A. Crispini, M. Ghedini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2003, **395**, 325; T. Matthew Cocker, R. E. Bachman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, **408**, 1.

25 S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, A. Y. Bobrovsky, N. I. Boiko, A. M. Muzafarov, V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, 2006, **33**, 1497; M. Marcos, R. Martín-Rapún, A. Omenat, J. L. Serrano, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1889.

26 Y.-J. Wang, H.-S. Sheu, C. K. Lai, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 1695.

27 S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 83.

28 K. Praefcke, D. Blunk, D. Singer, J. W. Goodby, K. J. Toyne, M. Hird, P. Styring, W. D. J. A. Norbert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1998, **323**, 231.

29 G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals; Textures and Structures*, Leonard Hill, Glasgow, 1984.

30 D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1980, **56**, 311.

31 P. P. Crooker, *Liq. Cryst.*, 1989, **5**, 751.

32 J. W. Goodby, *Struct. Bond.*, 1999, **95**, 83.

33 V. S. K. Balagurusamy, S. K. Prasad, S. Chandrasekhar, S. Kumar, M. Manickam, C. V. Yelamaggad, *Pramana*, 1999, **53**, 3.

34 S. Sergeyev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1902.

35 S. Diele, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, **7**, 333.

36 J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**, 307; J. W. Goodby, A. J. Slaney, C. J. Booth, I. Nishiyama, J. D. Vuijik, P. Styring, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, **243**, 231.

37 U. Dunemann, M. W. Schroder, G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Liq. Cryst*. 2005, **32**, 151.

38 M. B. Ros, J. L. Serrano, M. R. de la Fuente, C. L. Folcia, *J. Mater. Chem*., 2005, **15**, 5093.

39 A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *Phys. Rev. E.*, 2003, **67**, 20702; C. Keith, R. A. Reddy, U. Baumesiter, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc*., 2004, **126**, 14312; R. A. Reddy, M. W. Schröder, M. Bodyagin, H. Kresse, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 774.

40 I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Germany, 2003.

41 D. A. Skoog, F. J. Holler, T. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*. 5ª ed., McGraw Hill, Madrid, 1998.

42 J. M. Seddon, *Structural Sudies of Liquid Crystals by X-ray Diffraction*, in: *Handbook of Liquid Crystals*, VCH, Germany, 1998.

43 D. W. Bruce, *Adv. Mater*., 1994, **6**, 699.

44 B. Herman, *Fluorescence Microscopy*, Springer, New York, 1998.

45 J. R. Lakowicz (Ed.), *Probe Design and Chemical Sensing, Topics in Fluorescence Spectroscopy*, vol. 4, Plenum, New York, 1994.

46 K. Van Dyke, C. Van Dyke, K. Woodfork (Eds.), *Luminescence Biotechnology: Instruments and Applications*, CRC Press, Boca Raton, FL., 2001.

47 A. Kitai (Ed.), *Luminescent Materials and Applications*, Wiley, New York, 2008.

48 A. W. Czarnik (Ed.), *Fluorescent Chemsensors for Ion and Molecule Recognition*, ACS Symposium Series 358, American Chemical Society, Washington, DC, 1993.

49 B. Valeur, I. Leray, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **205**, 3.

50 B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, V. G. Vopian, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim, Germany, 1988.

51 A. P. De Silva, D. B. Fox, A. J. M. Huxley, T. S. Moody, *Coord, Chem. Rev.*, 2000, **205**, 41; L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccheroni, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **205**, 59; R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 4419.

52 S. R. Rotman (Ed.), *Wide-Gap Luminescent Materials: Theory and Applications*, Springer, Berlin-Heidelberg, Germany, 1996.

53 Z. H. Kafafi (Ed.), *Organic Electroluminiscence*, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2005.

54 S. Reinike, M. Thomschke, B. Lüssem, K. Leo, *Rev. Mod. Phys.*, 2013, **85**, 1245.

55 P. Chamorro Posada, J. Martín Gil, P. Martín Ramos, L. M. Navas Gracia, *Fundamentos de la Tecnología OLED*, Universidad de Valladolid, 2008.

56 Y.-L. Rao, S. Wang, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 12263.

57 H. Yersin (Ed.), *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley, New York, 2007.

58 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature*, 1998, **395**, 151; S. Reinike, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, K. Leo, *Nature*, 2009, **459**, 234; S. Reinike, M. A. Baldo, *Phys. Status Solidi A*, 2012, **209**, 2341; S. Lamansky, P. Dujurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4304; K. Chen, C. H. Yang, Y. Chi, C. S. Liu, C. H. Chang, C. C. Chen, C. C. Wu, M. W. Chung, Y. M. Cheng, G. H. Lee, P. T. Chou, *Chem.-Eur. J.*, 2010, **16**, 4315.

59 S. J. Su, E. Gonmori, H. Sasabe, J. Kido, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 4189.

60 S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 189.

61 S. M. Kelly, *Flat Panel Displays: Advanced Organic Materials*, J. A. Connor (Ed.), RSC Materials Monographs, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.

62 M. P. Aldred, A. J. Eastwood, S. M. Kelly, P. Vlachos, A. E. A. Contoret, S. R. Farrar, B. Mansoor, M. O'Neill, W. C. Tsoi, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4928.

63 D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbachi, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature*, 1994, **371**, 141; H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 404; H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**, 2639; M. Kawamoto, H. Mochizuki, A. Shishido, O. Tsutsumi, T. Ikeda, B. Lee, Y. Shirota, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 4887; P. Vlachos, B. Mansoor, M. P. Aldred, M. O'Neill, S. M. Kelly, *Chem. Commun.*, 2005, 2921.

64 R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L Brédas, M. Lögdlun, W. R. Salaneck, *Nature*, 1999, **397**, 121; M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 798.

65 S.-H. Liu, M.-S. Lin, L.-Y. Chen, Y.-H. Hong, C.-H. Tsai, C.-C. Wu, A. Poloek, Y. Chi, C.-A. Chen, S. H. Chen, H.-F. Hsu, *Org. Electron.*, 2011, **12**, 15.

66 M. C. Quiles, P. G. Etchegoin , D. D. C. Bradley, *Phys. Rev. B.* 2005, **72**, 045209; M. Grell, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 895; Y. Geng, A. C. A. Chen, J. J. Ou, S. H. Chen, K. Klubek, K. M. Vaeth, C. W. Tang, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 4352; Y. Geng, S. W. Culligan, A. Trajkovska, J. U. Wallace, S. H. Chen, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 542; S. W. Culligan, Y. Geng, S. H. Chen, K. Klubek, K. M. Vaeth, C. W. Tang, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1176; A. C. A. Chen, S. W. Culligan, Y.

Geng, S. H. Chen, K. Klubek, K. M. Vaeth, C. W. Tang, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 783.

67 K. Ichumura, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1847.

68 M. J. Baena, P. Espinet, C. L. Folcia, J. Ortega, J. Etxebarría, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 8904.

69 T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science*, 1995, **268**, 1873.

70 T. Ikeda, J. Mamiya, Y. Yu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 506.

71 H.-Y. Lee, K. Doi, H. Harada, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 7023.

72 A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 4139.

73 M. Kondo, Y. Yu, T. Ikeda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 1378.

74 S. Tazuke, S. Kuhiraha, T. Ikeda, *Chem. Lett.*, 1987, 911; S. Kurihara, T. Ikeda, T. Sasaki, H.-B. Kim, S. Tazuke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1751.

75 T. Mitsuoka, H. Sato, J. Yoshida, A. Yamagishi , Y. Einaga, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 3442; J. Yoshida, H. Sato, N. Hoshino, A. Yamagishi, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 9677; R. M. Tejedor, L. Oriol, J. L. Serrano, T. Sierra, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2899.

76 S. Wang, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **215**, 79.

77 C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 2927; C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4574.

78 A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Chem.-Asian J.*, 2009, **4**, 1386.

79 A. Treibs, F.-H- Kreuzer, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1968, **718**, 208.

80 A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 4891.

81 M. Benstead, G. H. Mehl, R. W. Boyle, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 3573.

82 E. Cogné-Laage, J.-F. Allemand, O. Ruel, J.-B- Baudin, V.Croquette, M. Blanchar-Desce, L. Jullien, *Chem.-Eur. J.*, 2004, **10**, 1445.

83 H. Lu, L. Xiong, H. Liu, M. Yu, Z. Shen, F. Li, X. You, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, **7**, 2554; J. L. Jiang, H. Lu, Z. Chen, *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2010, **26**, 1105; M. R. Rao, S. M. Mobin, M. Ravikanth, *Tetrahedron*, 2010, **66**, 1728; O. A. Bozdemir, R. Guliyev, O. Buyukcakir, S. Selcuk, S. Kolemen, G. Gulseren, T. Nalbantoglu, H. Boyaci, E. U. Akkaya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 8029; A. Nierth, A. Y. Kobitski, G. U. Nienhaus, A. Jaschke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 2646.

84 R. Saito, A. Ohno, E. Ito, *Tetrahedron*, 2010, **66**, 583; X. Qian, Y. Xiao, Y. Xu, X. Guo, J. Qian, W. Zhu, *Chem. Commun.*, 2010, 6418; D. W. Domaille, L. Zeng, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1194; S. C. Dodani, Q. He, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 18020; L. Jiao, J. Li, S. Zhang, C. Wei, E. Hao, M. G. H. Vicente, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 1888; J. S. Lee, N. Y. Kang, K. K. Yun, A. Samanta, S. Feng, K. K. Hyeong, M. Vendrell, H. P. Jung, Y. T. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 10077.

85 J. Karolin, L. B.-A. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7801; K. Tan, L. Jaquinod, R. Paolese, S. Nardis, C. Di Natale, A. Di Carlo, L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni, K. M. Smith, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 1099; M.-C. Yee, S. C. Fas, M. M Stohlmeyer, T. J. Wandless, K. A. Cimprich, *J. Biol. Chem.*, 2005, **280**, 29053; R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *Pure Appl. Chem.*, 1996, **68**, 1373.

86 J. H. Boyer, A. M. Haag, G. Sathyomoorthi, M. L. Soong, K. Thangaraj, *Heteroatom Chem.*, 1993, **4**, 39; G. Sathyamoorthi, J. H. Boyer, T. H. Allik, S. Chandra, *Heteroatom Chem.*, 1994, **5**, 403; M. Liras, J. B. Prieto, M. Pintado-Sierra, F. L. Arbeloa, I. Garcia-Moreno, A. Costela, L. Infantes, R. Sastre, F. Amat-Guerri, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 4183; I. Garcia-Moreno, D. K. Zhang, A. Costela, V. Martin, R. Sastre, Y. Xiao, *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**; M. J. Ortiz, I. Garcia-Moreno, A. R. Agarrabeitia, G. Duran-Sampedro, A. Costela, R. Sastre, F. L. Arbeloa, J. B. Prieto, I. L. Arbeloa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 7804.

87 S. T. Bailey, G. E. Lokey, M. S. Hanes, J. D. M. Shearer, J. B. McLafferty, G. T. Beaumont, T. T. Baseler, J. M. Layhue, D. R. Broussard, Y. Z. Zhang, B. P. Wittmershaus, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, **91**, 67; T. Rousseau, A. Cravino, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel, R. Roncali, *Chem. Commun.*, 2009, 1673; N. M. Kronenberg, M. Deppisch, F. Warthner, H. W. A. Ladermann, K. Ding, K. Meerholz, *Chem. Commun.*, 2008, 6489; J. Roncali, P. Leriche, A. Cravino, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2045; T. Rousseau, A. Cravino, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel, J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2298; M. T. Lloyd, J. E. Anthony, G. G. Malliaras, *Mater. Today*, 2007, **10**, 34; T. Rousseau, A. Cravino, E. Ripaud, P. Leriche, S. Rihn, A. De Nicola, R. Ziessel, J. Roncali, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5082.

88 S. Erten-Ela, M. D. Yilmaz, B. Icli, Y. Dede, S. Icli, E. U. Akkaya, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 3299; S. Kolemen, Y. Cakmak, S. Erten-Ela, Y. Altay, J. Brendel, M. Thelakkat, E. U. Akkaya, *Org. Lett.*, 2010, **12**, 3812; D. Kumaresan, R. P. Thummel, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel, *Chem.-Eur. J.*, 2009, **15**, 6335; C. Y. Lee, J. T. Hupp, *Langmuir*, 2010, **26**, 3760; J. D. Hall, T. M. McLean, S. J. Smalley, M. R. Waterland, S. G. Telfer, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 437.

89 N. M. D. Brown, P. Bladon, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 526.

90 V. E. Karasev, O. A. Korotkikh, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1985, **30**, 1290.

91 V. E. Karasev, O. A. Korotkikh, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1986, **31**, 493.

92 Y. L. Chow, X. Cheng, C. I. Johansson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1991, **57**, 247.

93 Y. L. Chow, C. I. Johansson, Y.-H. Zhang, R. Gautron, L. Yang, A. Rassat, S.-Z. Yang, *J. Phys. Org. Chem.*, 1996, **9**, 7.

94 K. Ono, K. Yoshikawa, Y. Tsuji, H. Yamaguchi, R. Uozumi, M. Tomura, K. Taga, K. Saito, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 9354.

95 A. Nagai, K. Kokado, Y. Nagata, M. Arita, Y. Chujo, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 8605.

96 T.-T. Truong, V. Brenner, G. Ledoux, T.-H. Tran-Thi, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2006, **5**, 686.

97 M. J. Mayoral, P. Ovejero, M. Cano, G. Orellana, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 377.

98 M. J. Mayoral, P. Ovejero, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Oliveira, B. Pedras, C. Lodeiro, M. Cano, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 1255.

99 D.-J. Wang, B.-P- Xu, X.-H. Wei, J. Zheng, *J. Fluorine Chem.*, 2012, **140**, 49.

100 D.-J. Wang, Y.-F. Kang, B.-P. Xu, J. Zheng, X.-H. Wei, *Spectochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.*, 2013, **104**, 419; D.-J. Wang, Y. Pi, B.-P. Xu, X.-H. Wei, Y.-J. Hu, *Optoelectron. Adv. Mater.*, 2015, **9**, 79

101 M. Göppert-Mayer, *Ann. Phys.*, 1931, **9**, 273.

102 D. M. Friedich, *J. Chem. Educ.*, 1982, **59**, 472.

103 P. N. Prasad, *Introduction to Biophotonics*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2003.

104 C. Xu, W. Zipfel, J. B. Shear, R. M. Williams, W. W. Webb, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1996, **93**, 10763.

105 R. M. Williams, W. R. Zipfel, W. W. Webb, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2001, **5**, 603.

106 G. T. Morgan, R. B. Tunstall, *J. Chem. Soc.*, 1924, **125**, 1963.

107 W. Dilthey, F. Eduardof, F. J. Schumacher, *Annalen*, 1906, **344**, 300.

108 F. P. Macedo, C. Gwengo, S. V. Linderman, M. D. Smith, J. R. Gardinier, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 3200.

109 A. W. Hanson, E. W. Macauly, *Acta Cryst., Sect. B*, 1972, **28**, 1961.

110 Y. Dromzee, J. Kossanay, V. Wintgens, P. Valat, H. Hartmann, G. Gorlize, *Z. Kristallogr.*, 1997, **212**, 372.

111 M. J. Mayoral, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla, M. R. Torres, *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, **7**, 974.

112 D. Rohde, C.-J. Yan, L.Y. Wan, *Langmuir*, 2006, **22**, 4750.

113 A. G. Mirochnik, B. V. Bukvetskii, E. V. Gukhman, P. A. Zhikhareva, V. E. Karasev, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2001, **50**, 1612.

114 A. G. Mirochnik, B. V. Bukvetskii, E. V. Gukhman, P. A. Zhikareva, V. E. Karasev, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2002, **72**, 737.

115 A. G. Mirochnik, B. V. Bukvetskii, E. V. Gukhman, V. E. Karasev, *J. Fluoresc.*, 2003, **13**, 157.

116 A. G. Mirochnik, B. V. Bukvetskii, E. V. Fedorenko, V. E. Karasev, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2004, **53**, 291.

117 A. G. Mirochnik, E. V. Fedorenko, B. V. Bukvetskii, V. E. Karasev, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2005, **54**, 1060.

118 B. V. Bukvetskii, E. V. Fedorenko, A. G. Mirochnik, V. E. Karasev, *J. Struct. Chem.*, 2006, **47**, 56.

119 E. V. Fedorenko, A. G. Mirochnik, V. E. Karasev, B. V. Bukvetskii, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2006, **80**, 1953.

120 A. G. Mirochnik, E. V. Fedorenko, A. A. Karpenko, D. A. Gizzatulina, V. E. Karasev, *Luminescence*, 2007, **22**, 195.

121 B. V. Bukvetskii, E. V. Fedorenko, A. G. Mirochnik, A. Y. Beloliptsev, *J. Struct. Chem.*, 2010, **51**, 545.

122 B. Domercq, C. Grasso, J.-L. Maldonado, M. Halik, S. Barlow, S. R. Marder, B. Kippelen, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 8647.

123 G. Zhang, J. Chen, S. J. Payne, S. E. Kooi, J. N. Demas, C. L. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8942; C. A. DeRosa, J. Samonina-Kosicka, Z. Fan, H. C. Hendargo, D. H. Weitzel, G. M. Palmer, C. L. Fraser, *Macromolecules*, 2015, **48**, 2967.

124 H. Maeda, Y. Mihashi, Y. Haketa, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 3179.

125 O. A. Turanova, G. G. Garifzyanova, A. N. Turanov, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, **80**, 2317.

126 E. Giziroglu, A. Nesrullajev, N. Orhan, *J. Molec. Struct.*, 2014, **246-253**, 1056.

127 A. M. Giroud-Godquin, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, **97**, 287.

128 K. Ohta, A. Ishii, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1099.

129 K. Ohta, A. Ishii, H. Muroki, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **116**, 299.

130 K. Ohta, H. Muroki, A. Takagi, K. I. Hatada, H. Ema, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1986, **140**, 131.

131 A. M. Giroud-Godquin, M. M. Gauthier, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1986, **132**, 35.

132 K. Ohta, H. Muroki, A. Takagi, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1986, **135**, 247.

133 K. Ohta, H. Ema, H. Muroki, I. Yamamoto, K Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1987, **147**, 61.

134 H. Sakashita, A. Nishitani, Y. Sumiya, H. Terauchi, K. Ohta, I. Yamamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **163**, 211.

135 K. Ohta, O. Takenaka, H. Hasebe, Y. Morizumi, T. Fujimoto, I. Yamamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **195**, 135.

136 V. Prasad, B. K. Sadashiva, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **195**, 161.

137 P. Styring, S. Tantrawong, D. R. Beattie, J. W. Goodby, *Liq. Cryst.*, 1991, **10**, 581.

138 K. Ohta, Y. Morizumi, H. Akimoto, O. Takenaka, T. Fujimoto, I. Yamamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1992, **214**, 143.

139 S. Tantrawong, P. Styring, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, 1993, **3**, 1209.

140 S. N. Poelsma, A. H. Servante, F. P. Fanizzi, P. M. Maitlis, *Liq. Cryst.*, 1994, **16**, 675.

141 Z. Zhaohui, W. Youzhi, W. Fuzhou, X. Ping, Z. Rongben, *Polymer Adv. Tech.*, 1996, **7**, 662.

142 P.-C. Fan, C. K. Lai, *J. Chin. Chem. Soc.*, 1996, **43**, 337.

143 C. K. Lai, H.-B. Pan, L.-F. Yang, K.-T. Liu, *Liq. Cryst.*, 2001, **28**, 97.

144 H. Zheng, P. J. Carroll, T. M. Swager, *Liq. Cryst.*, 1993, **14**, 1421.

145 H. Zheng, C. K. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 2067.

146 K. Ohta, O. Takenaka, H. Hasebe, Y. Morizumi, T. Fujimoto, I. Yamamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **195**, 103.

147 N. J. Thompson, G. W. Gray, J. W. Goodby, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **200**, 109.

148 B. K. Sadashiva, A. Ghode, P. R. Rao, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **200**, 187.

149 M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ros, J. L. Serrano, A. Ezcurra, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1993, **32**, 1203.

150 K. Ohta, H. Akimoto, T. Fuimoto, I. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, 1994, **4**, 61.

151 A. Ghode, U. Shivkumar, B. K. Sadashiva, *Bull. Mat. Science*, 1994, **17**, 283.

152 S. Bi, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1999, **29**, 1283.

153 H. Zheng, C. K. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 101.

154 H. Zheng, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 761.

155 S. T. Trzaska, H. Zheng, T. M. Swager, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 130.

156 H. Zheng, B. Xu, T. M. Swager, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 907.

157 C.-W. Chien, K.-T. Liu, C. K. Lai, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 1588.

158 C. K. Lai, A. G. Serrette, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7948.

159 A. G. Serrette, C. K. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 2252.

160 J. Barberá, C. Cativiela, J. L. Serrano, M. M. Zurbano, *Adv. Mater.*, 1991, **3**, 602.

161 R. Atencio, J. Barberá, C. Cativiela, F. J. Lahoz, J. L. Serrano, M. M. Zurbano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 11558.

162 S. Clark, J. M. Elliott, J. R. Chipperfield, P. Styring, E. Sinn, *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, **5**, 249.

163 Y. G. Galyametdinov, L. V. Malykhina, *Liq. Cryst.*, 2002, **29**, 1581.

164 A. A. Knyazev, V. S. Lobkov, Y. G. Galyametdinov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2004, **53**, 942.

165 A. A. Knyazev, Y. G. Galyametdinov, B. Goderis, K.Driesen, K. Goossens, C. Görller-Walrand, K. Binnemans, T. Cardinaels, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 756.

166 V. I. Dzhabarov, A. A. Knyazev, M. V. Strelkov, E. Y. Molostova, V. A. Schustov, W. Haase, Y. Galyametdinov, *Liq. Cryst.*, 2010, **37**, 285.

167 A. A. Knyazev, E. Y. Molostova, A. S. Krupin, B. Heinrich, B. Donnio, W. Haase, Y. G. Galyametdinov, *Liq. Cryst.*, 2013, **40**, 857.

168 K. A. Romanova, N. P. Datskevich, I. V. Taidakov, A. G. Vitukhnoskii, Y. G. Galyametdinov, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2013, **87**, 2108.

169 J. Barberá, C. Cativiela, J. L. Serrano, M. M. Zurbano, *Liq. Cryst.*, 1992, **11**, 887.

170 J. Barberá, R. Giménez, J. L. Serrano, R. Alcalá, B. Villacampa, J. Villaba, I. Ledoux, J. Zyss, *Liq. Cryst.*, 1997, **22**, 265.

171 A. A. Knyazev, V. I. Dzhabarov, D. V. Lapaev, V. S. Lobkov, W. Haase, Y. G. Galyametdinov, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, **80**, 756.

172 J. Barberá, R. Giménez, J. L. Serrano, *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 470.

173 J. Barberá, R. Giménez, J. L. Serrano, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 481.

174 E. Cavero, M. R. de la Fuente, E. Beltrán, P. Romero, J. L. Serrano, R. Giménez, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 6230.

175 P. Kaszynski, A. G. Douglass, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **581**, 28.

176 B. Ringstrand, H. Monobe, P. Kaszynski, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 4805.

177 B. Ringstrand, A. Jankowiak, L. E. Johnson, P. Kaszynski, D. Pociecha, E. Górecka, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 4874.

178 J. Pecyna, A. Sivaramamoorthy, A. Jankowiak, P. Kaszynski, *Liq. Cryst.*, 2012, **39**, 965.

179 F. Camerel, L. Bonardi, M. Schmutz, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4548.

180 F. Camerel, L. Bonardi, G. Ulrich, L. Charbonniere, B. Donnio, C. Bourgogne, D. Guillon, P. Retailleau, R. Ziessel, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 5009.

181 M. M. Sartin, F. Camerel, R. Ziessel, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 10833.

182 C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, B. Donnio, D. Guillon, *Chem. Commun.*, 2006, 3755.

183 S. V. Eliseeva, J.-C- G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 189.

184 K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 4283.

185 M. A. Guedes, T. B. Paolini, M. C. F. C. Felinto, J. Kai, L. A. O. Nunes, O. L. Malta, H. F. Brito, *J. Lumin.*, 2011, **131**, 99; S. Yi, J. Wag, X. Xiao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 20322

186 J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2357.

187 L. M. Sweeting, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 2652.

188 J. Kai, D. F. Parra, H. F. Brito, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4549.

189 A. Briz, M. De La Fuente, L. Bautista, L. Auboy, A. Paz, O. García. *An. Quim.*, 2006, **102**, 40.

190 K. Juing, A. K. Y. Jon, D. Huang, G. D. Pelón, T. M. Londergon, L. R. Dalton, *Synthetic Met.*, 2002, **125**, 331.

191 T. Cardinaels, K. Driesen, T. N. Parac-Vogt, B. Heinrich, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, K. Binnemans, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 6589.

192 E. Terazzi, S. Suárez, S. Torelli, H. Nozary, D. Imbert, O. Mamula, J.-P. Rivera, E. Guillet, J.-M. Benech, G. Bernardinelli, R. Scopelliti, B. Donnio, D. Guillon, J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 157.

193 E. Terazzi, L. Guénée, P.-Y. Morgantini, G. Bernardinelli, B. Donnio, D. Guillon, C. Piguet, *Chem.-Eur. J.*, 2007, **13**, 1674.

194 T. Welton, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 2459.

195 K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4148.

196 K. V. Axenov, S. Laschat, *Materials*, 2011, **4**, 206.

197 W. Yu, H. Peng, H. Zhang, X. Zhou, *Chin. J. Chem.*, 2009, **27**, 1471.

198 K. Stappert, D. Ünal, B. Mallick, A.-V. Mudring, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 7976; T. Ling, F. Xu, W. Shi, *Chem. Phys. Lett.*, 2015, **628**, 9

199 E. Alami, H. Levy, R. Zana, P. Weber, A. Skoulios, *Liq. Cryst.*, 1993, **13**, 201; K. Ohta, T. Sugiyama, T. Nogami, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 613.

200 T. Kato, *Science*, 2002, **295**, 2414.

201 B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737; P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 13280.

202 R. G. Weiss, *Tetrahedron*, 1988, **44**, 3413.

203 C. Reichardt, *Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

204 Taubert, P. Steiner, A. Mantion, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 15542; W. Dobbs, J.-M. Suisse, L. Douce, R. Welter, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **118**, 4285.

205 J. B. Lin, C. S. Vasam, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 3498.

206 T. Kaharu, R. Ishii, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 1349.

207 Y. A. Lee, J. E. McGarrach, R. J. Lachicote, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10662.

2

OBJETIVOS

El **objetivo general** del trabajo que se presenta consiste en el diseño, preparación y estudio de las propiedades de **nuevos materiales cristal líquido** con **funcionalidades adicionales** como fotoluminiscencia, capacidad sensora y de cristales líquidos iónicos.

Para ello se plantean, como base de construcción, compuestos orgánicos o compuestos de coordinación. En todos los casos, la forma molecular se considera como un elemento fundamental para adquirir y modular el mesomorfismo. Adicionalmente, la variación en los centros metálicos y la adecuada selección de los ligandos en las especies complejas se postulan como factores relevantes para la adquisición de las propiedades buscadas.

Para la finalidad buscada se han tenido en cuenta los siguientes aspectos:

– Considerar las excelentes propiedades luminiscentes observadas en los complejos de difluoruro de boro o de iones lantánidos con ligandos de tipo β-dicetonato, junto con los factores que permiten modular y ensalzar las características de su emisión fotoluminiscente.

– Incluir como estrategias en el diseño molecular de los ligandos y especies orgánicas elementos potenciales para inducir mesomorfismo y otras funcionalidades como carácter quemosensor y fotoluminiscencia.

– Establecer la geometría molecular de las nuevas especies con el fin de obtener mesofases de distinta naturaleza, y por tanto, diversificar la riqueza de la potencial aplicación de los mesógenos.

Bajo estas premisas, los **objetivos específicos** que pretende alcanzar esta Tesis Doctoral son los siguientes:

1

Diseño y preparación de compuestos derivados de la coordinación de ligandos β-dicetonato diseñados específicamente al fragmento difluoruro de boro a efectos de conseguir materiales con comportamiento cristal líquido y propiedades fotoluminiscentes.

Sobre la base de la probada naturaleza emisiva de los complejos constituidos por el grupo BF_2 y ligandos 1,3-dicetonato portadores de sustituyentes aromáticos, la propuesta de nuestra investigación se dirige a la obtención de nuevos mesógenos luminiscentes con propiedades térmicas y fotofísicas modulables.

Para lograr este objetivo, se propone modificar estratégicamente el diseño de los ligandos β-dicetonato, mediante la adecuada selección de los sustituyentes, teniendo en cuenta determinados aspectos que han sido de utilidad para mejorar el mesomorfismo de sistemas metalomesogénicos. En particular, se abordarán cuatro estrategias relacionadas con: el incremento de la **asimetría molecular**, la presencia de un **elevado número de cadenas** flexibles periféricas, la **expansión de la conjugación π** en el *core* rígido y el **incremento de la polarización** molecular.

Concretamente, se ha planteado el diseño, síntesis, caracterización y estudio de las propiedades líquido-cristalinas y fotoluminiscentes de tres clases de complejos:

a) Compuestos portadores de sustituyentes alquiloxifenilo en posiciones 1 y 3 del ligando β-dicetonato, y en los que la longitud de la cadena alifática en cada uno de ellos es diferente para evaluar si la asimetría molecular permite inducir comportamiento cristal líquido en los complejos.

b) Complejos en los que la naturaleza policatenar del ligando se postula como un factor relevante para la obtención de mesofases a bajas temperaturas y de amplios rangos de estabilidad, considerando a su vez las posibles mejoras logradas por la presencia de cadenas alquílicas de diferente longitud en la molécula.

c) Derivados basados en el empleo de ligandos β,δ-tricetonato, lo que conduce a modificar la polarización y extender la conjugación π, evaluando, a su vez la influencia de la naturaleza mono y policatenar de los sustituyentes alquiloxifenilo en posiciones 1 y 5 del ligando. Adicionalmente, se postula la naturaleza de los complejos como sensores químicos frente a iones metálicos basándose en la existencia de un átomo coordinante libre.

El trabajo se centra especialmente en el análisis de la influencia de los diferentes sustituyentes en los ligandos sobre las propiedades fotofísicas y térmicas de los correspondientes complejos, lo que conducirá a establecer cuál es el diseño molecular óptimo para lograr mesógenos fotoluminiscentes con potencial aplicación tecnológica.

2

Síntesis y estudio de nuevas especies mesogénicas derivadas del azobenceno como bloques de construcción de compuestos de coordinación. Análisis de la variación de los grupos sustituyentes en las propiedades líquido-cristalinas.

La síntesis de especies orgánicas derivadas del azobenceno es relevante ya que son requeridas como productos de partida para la obtención de compuestos de formulación más compleja que puedan ser útiles como ligandos en la construcción de nuevos complejos mesomórficos con funcionalidades adicionales. Particularmente, la inclusión de fragmentos de esta naturaleza en los compuestos conduciría a un incremento de la polarizabilidad molecular y la expansión de la conjugación de acuerdo con la presencia del grupo azo entre dos anillos aromáticos.

De acuerdo con el interés mencionado, la propuesta se relaciona con el diseño y caracterización de nuevos derivados del tipo mencionado que incluyan una **cadena alifática terminal**, **un grupo polar** en el otro **extremo** de la molécula y un **sustituyente lateral electroatractor o electroaceptor**. Este diseño permitirá, mediante la modificación tanto de la longitud de la cadena flexible como de los grupos terminales y laterales, determinar cuáles son los factores implicados en la consecución y modulación del mesomorfismo. Adicionalmente, la presencia de una entidad **fotoisomerizable** implica la posibilidad de las nuevas especies para actuar como especies con **fotorrespuesta**. Este estudio se prevé útil para determinar qué variables deberían ser consideradas para el diseño de futuros complejos con ligandos que incorporen fragmentos diarilazo en su composición.

3

Preparación de cristales líquidos iónicos basados en cationes de tipo pirazolio y determinación de la influencia del contraión en el mesomorfismo.

Se aborda la preparación y caracterización de **especies iónicas con comportamiento líquido-cristalino**. La introducción de interacciones iónicas en especies promesogénicas constituidas por la protonación de compuestos de tipo pirazol sustituidos con un grupo alquiloxifenilo se postula como un factor determinante para inducir propiedades mesomórficas. El análisis de variables como la longitud de la cadena alifática y la

naturaleza del anión empleado como contraión será efectuado para relacionar el mesomorfismo con la estructura de los materiales, lo que es relevante para lograr un diseño racional de nuevas sales iónicas mesogénicas con propiedades útiles para su potencial empleo en aplicaciones novedosas.

4

Diseño de cristales líquidos iónicos luminiscentes basados en sales de aniones complejos de europio.

Considerando las excelentes propiedades fotoluminiscentes de los complejos de **ligandos β-dicetonato** con iones lantánidos, nuestra propuesta se centra en la preparación de especies complejas aniónicas formadas por la **coordinación al ion Eu^{3+}** de cuatro **ligandos** de este tipo **portadores de sustituyentes alquiloxifenilo**. Los aniones se aislarán como sales requiriendo un contraión, lo que determina su potencial naturaleza como cristales líquidos iónicos, que deberían exhibir fotoluminiscencia de acuerdo con la presencia del ion lantánido.

Como extensión, se analiza la relevancia del diseño de ambos componentes, catión y anión, en las propiedades térmicas, abordando la incorporación adicional de cationes mesogénicos en las sales.

De acuerdo con los objetivos marcados, y con el fin de hacer la exposición más fluida y sobre todo clarificadora, se ha considerado sistematizar los resultados y discusión de los mismos en seis capítulos, relativos a las distintas clases de compuestos investigados. El orden establecido para la exposición se indica a continuación:

- **Capítulo 3.** Complejos de borodifluoruro con ligandos β-dicetonato asimétricos.
- **Capítulo 4.** Complejos de borodifluoruro con ligandos β-dicetonato policatenares.
- **Capítulo 5.** Complejos de borodifluoruro con ligandos β-δ-tricetonato.
- **Capítulo 6.** Diarilazoderivados como nuevas especies cristal líquido.
- **Capítulo 7.** Cristales líquidos iónicos basados en sales de pirazolio.
- **Capítulo 8.** Cristales líquidos iónicos luminiscentes basados en sales de aniones complejos de europio.

3

COMPLEJOS DE BORODIFLUORURO CON LIGANDOS β-DICETONATO ASIMÉTRICOS

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de cristales líquidos altamente luminiscentes preparados por coordinación de ligandos alquiloxifenil-β-dicetonato asimétricamente sustituidos al fragmento difluoruro de boro. Los complejos mostraron mesofases B_1, incluidas dentro del tipo de las conocidas como *bent-core*, de acuerdo con su forma molecular de banana. La caracterización fotofísica indicó una intensa emisión fluorescente en disolución en la región del azul con rendimientos cuánticos próximos a la unidad, y en la región del verde en estado sólido, manteniéndose también en el estado líquido-cristalino.

A su vez, las especies precursoras β-dicetona exhibieron también mesomorfismo calamítico, en acuerdo con su forma molecular alargada, mostrando mesofases SmC y N a temperaturas y con intervalos de existencia dependientes de la longitud y de la asimetría molecular.

3.1 Introducción, antecedentes y objetivos

En el contexto de los materiales luminiscentes con aplicaciones tecnológicas, la investigación de compuestos que muestren una intensa emisión fluorescente es importante a efectos de su potencial utilización en dispositivos cada vez mejor adaptados según los requerimientos de la sociedad actual.[1-3] Así, se puede mencionar su incidencia en la construcción de pantallas LCD en las que la fuente de iluminación se sustituya por emisores de luz polarizada linealmente,[4-7] o, en el ámbito de los OLEDs, para la mejora del proceso de fabricación y las propiedades de los diodos.[8]

En esta línea, destacar el interés despertado por los materiales intensamente fluorofóricos del tipo difluoruro de boro β-dicetonato dadas sus numerosas ventajas frente a los tradicionales del tipo dipirrometeno relacionados (BODIPYs).[9,10] Así, su emisión en la región del azul,[11-21] su elevado desplazamiento de Stokes,[22] su estabilidad frente a la hidrólisis,[16] y la posibilidad de modular las propiedades emisivas a través del diseño de los ligandos (ver capítulo 1) se consideran características adecuadas para su implantación en dispositivos tecnológicos. No obstante, a pesar de todas estas ventajas, no se ha profundizado en el diseño de cristales líquidos basados en aductos de esta clase.[23,24]

Relativo a este tipo de especies, mencionar que en trabajos previos de nuestro grupo de investigación se describieron complejos de tipo difluoroboro β-dicetonato con ligandos mono- y di-alquiloxifenil sustituidos (figura 3.1)[25] que, sin embargo, independientemente de la naturaleza mesogénica o promesogénica de los ligandos, no resultaron ser cristales líquidos a pesar de sus excelentes propiedades luminiscentes.

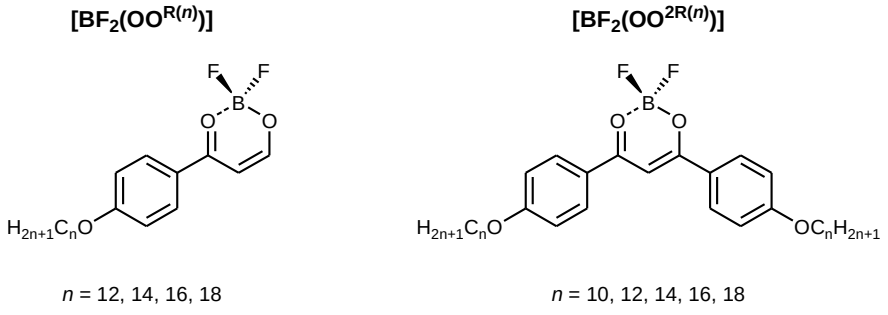


Figura 3.1 Complejos BF_2-β-dicetonato no mesomórficos estudiados previamente.

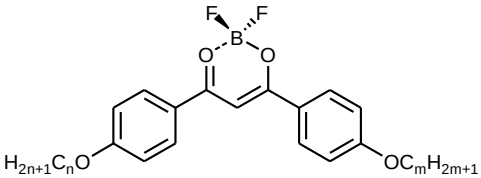
Ante esta perspectiva, nuestro trabajo se ha centrado en introducir las modificaciones precisas en estas especies para lograr inducir propiedades líquido-cristalinas. Teniendo en cuenta que el diseño de los ligandos es importante para la obtención y modulación de las propiedades mesomórficas en los metalomesógenos, la propuesta actual ha derivado a considerar el uso de ligandos que den lugar a una disminución de la simetría molecular de los compuestos. Dicha estrategia ha sido empleada satisfactoriamente para lograr el

descenso de las temperaturas de transición de fase en materiales líquido-cristalinos, de acuerdo con el principio de que las moléculas no simétricas se deberían empaquetar menos favorablemente en el estado sólido, con lo que se lograría disminuir las temperaturas de fusión respecto a las de homólogos simétricos.[26,27]

Para este fin, se han escogido β-dicetonas portadoras, en las posiciones 1 y 3, de sustituyentes alquiloxifenilo con cadenas alquílicas de diferente longitud. Algunas de estas especies habían sido ya descritas como materiales líquido-cristalinos esmectogénicos, y empleados como ligandos frente a Pd^{2+}, conduciendo a metalomesógenos a temperatura ambiente con amplios intervalos de existencia de las mesofases.[28]

En este capítulo se describe la síntesis, caracterización y estudio del mesomorfismo de complejos de tipo **[BF_2(OO$^{R(n),R(m)}$)]** (figura 3.2), en los que se varía independientemente la longitud de la cadena alquílica de cada sustituyente del ligando, (*n* = 1, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 y *m* = 12, 14, 16 y 18) (tabla 3.1). Bajo este diseño se analiza la influencia conjunta de factores como la longitud molecular global y la asimetría.

[BF_2(OO$^{R(n),R(m)}$)]

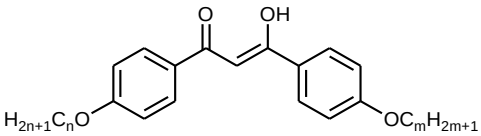


n = 1, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16
m = 12, 14, 16, 18

Figura 3.2 Complejos difluoruro(1,3-dialquiloxifenil-1,3-propanodionato)boro descritos en este capítulo.

Así mismo, se ha estudiado el comportamiento cristal líquido de los nuevos ligandos de tipo β-dicetona asimétricamente sustituidas **[HOO$^{R(n),R(m)}$]** (figura 3.3), utilizados como precursores de los mencionados complejos.

[HOO$^{R(n),R(m)}$]



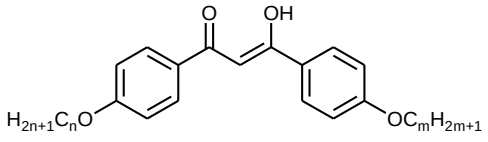
n = 1, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16
m = 12, 14, 16, 18

Figura 3.3 Ligandos 1,3-dialquiloxifenil-1,3-propanodiona descritos en este capítulo.

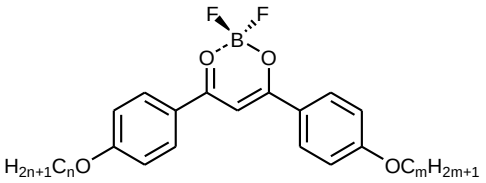
En la tabla 3.1 se recopilan todos los compuestos incluidos en este capítulo, junto con la nomenclatura y numeración empleada para un mejor seguimiento de la discusión de los resultados.

Indicar que se identifica el tipo de compuesto con la clave "D" o "[BF_2]", correspondiente a las β-dicetonas y a sus complejos de BF_2, respectivamente. Los subíndices hacen alusión al número de cadenas alquílicas presentes en cada anillo aromático, y los números entre paréntesis son los relativos al número de átomos de carbono de las cadenas alquílicas en cada anillo, *n* y *m*, respectivamente. Así, por ejemplo **$D_{1,1}$(4/16)** significa 1-(4'-butoxifenil)-3-(4''-hexadeciloxifenil)-1,3-propano-1,3-diona, y **[BF_2]$_{1,1}$(4/16)** es el complejo del correspondiente dicetonato frente al grupo BF_2.

Tabla 3.1 Numeración y nomenclatura de los compuestos estudiados en el capítulo 3.



$D_{1,1}$(*n*/*m*)



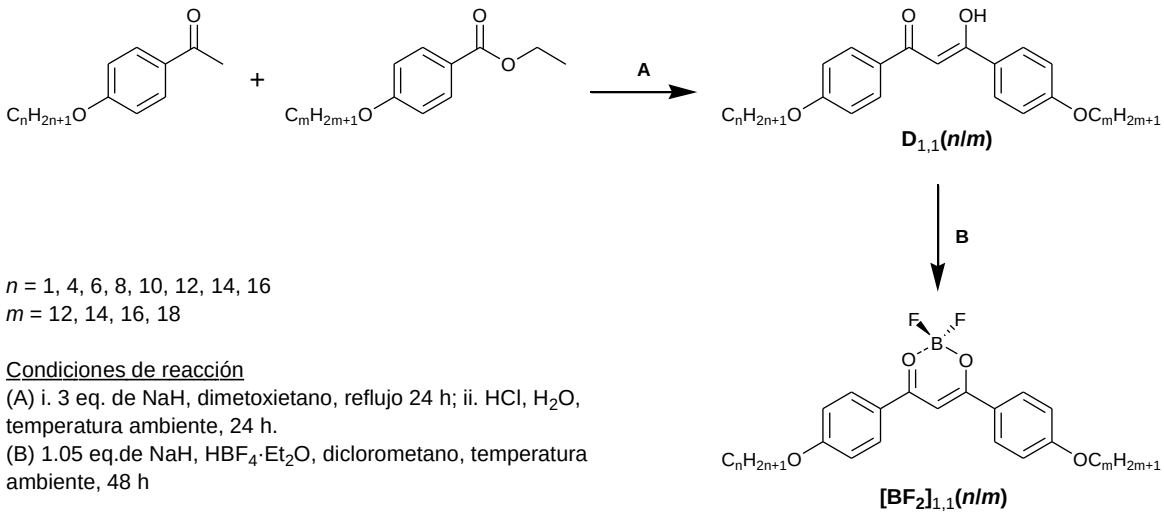
[BF_2]$_{1,1}$(*n*/*m*)

1	$D_{1,1}$(1/12)	**14**	$D_{1,1}$(8/14)	**27**	[BF_2]$_{1,1}$(1/12)	**40**	[BF_2]$_{1,1}$(8/14)
2	$D_{1,1}$(1/14)	**15**	$D_{1,1}$(8/16)	**28**	[BF_2]$_{1,1}$(1/14)	**41**	[BF_2]$_{1,1}$(8/16)
3	$D_{1,1}$(1/16)	**16**	$D_{1,1}$(8/18)	**29**	[BF_2]$_{1,1}$(1/16)	**42**	[BF_2]$_{1,1}$(8/18)
4	$D_{1,1}$(1/18)	**17**	$D_{1,1}$(10/12)	**30**	[BF_2]$_{1,1}$(1/18)	**43**	[BF_2]$_{1,1}$(10/12)
5	$D_{1,1}$(4/12)[a]	**18**	$D_{1,1}$(10/14)	**31**	[BF_2]$_{1,1}$(4/12)	**44**	[BF_2]$_{1,1}$(10/14)
6	$D_{1,1}$(4/14)[a]	**19**	$D_{1,1}$(10/16)	**32**	[BF_2]$_{1,1}$(4/14)	**45**	[BF_2]$_{1,1}$(10/16)
7	$D_{1,1}$(4/16)[a]	**20**	$D_{1,1}$(10/18)	**33**	[BF_2]$_{1,1}$(4/16)	**46**	[BF_2]$_{1,1}$(10/18)
8	$D_{1,1}$(4/18)	**21**	$D_{1,1}$(12/14)[a]	**34**	[BF_2]$_{1,1}$(4/18)	**47**	[BF_2]$_{1,1}$(12/14)
9	$D_{1,1}$(6/12)	**22**	$D_{1,1}$(12/16)[a]	**35**	[BF_2]$_{1,1}$(6/12)	**48**	[BF_2]$_{1,1}$(12/16)
10	$D_{1,1}$(6/14)	**23**	$D_{1,1}$(12/18)[a]	**36**	[BF_2]$_{1,1}$(6/14)	**49**	[BF_2]$_{1,1}$(12/18)
11	$D_{1,1}$(6/16)	**24**	$D_{1,1}$(14/16)	**37**	[BF_2]$_{1,1}$(6/16)	**50**	[BF_2]$_{1,1}$(14/16)
12	$D_{1,1}$(6/18)	**25**	$D_{1,1}$(14/18)	**38**	[BF_2]$_{1,1}$(6/18)	**51**	[BF_2]$_{1,1}$(14/18)
13	$D_{1,1}$(8/12)	**26**	$D_{1,1}$(16/18)	**39**	[BF_2]$_{1,1}$(8/12)	**52**	[BF_2]$_{1,1}$(16/18)

[a] Descritas previamente [28]

3.2 Estudio sintético y caracterización estructural

Todos los ligandos de tipo β-dicetona **$D_{1,1}$(*n*/*m*)** así como sus correspondientes complejos de difluoruro de boro **$[BF_2]_{1,1}$(*n*/*m*)** se han sintetizado de acuerdo con el procedimiento resumido en el esquema 3.1.



Esquema 3.1 Ruta de síntesis de los ligandos **$D_{1,1}$(*n*/*m*)** y complejos **$[BF_2]_{1,1}$(*n*/*m*)**.

La síntesis de las β-dicetonas se ha llevado a cabo adaptando el método descrito previamente para las especies homólogas sustituidas simétricamente.[29] Este procedimiento consiste en una reacción de condensación de Claisen entre compuestos de tipo acetofenona y benzoato de etilo, portadores respectivamente de las cadenas alquílicas de diferente longitud requeridas en el producto final, en presencia de hidruro sódico. Las β-dicetonas obtenidas son sólidos blancos o ligeramente amarillentos, estables a temperatura ambiente, y solubles en disolventes orgánicos polares como etanol o diclorometano.

Las especies precursoras de tipo acetofenona y benzoato de etilo fueron sintetizadas previamente por reacción de alquilación de Williamson[30,31] a partir de las correspondientes hidroxiacetofenonas o hidroxibenzoatos de etilo, disponibles comercialmente, y los bromuros de *n*-alquilo necesarios en cada caso, en presencia de yoduro potásico en cantidad catalítica y carbonato potásico como base.

La reacción de los ligandos β-dicetona con exceso de ácido tetrafluorobórico a temperatura ambiente, diclorometano como disolvente y en presencia de hidruro sódico dio lugar a los correspondientes complejos del tipo BF_2-β-dicetonato, que se purificaron por cromatografía en columna empleando diclorometano como eluyente. Los compuestos aislados son sólidos de color verde cuyas disoluciones en disolventes orgánicos comunes muestran una intensa luminiscencia a simple vista de coloración azul.

Todos los ligandos y complejos fueron caracterizados de acuerdo con la formulación propuesta mediante microanálisis elemental (tablas 9.1 y 9.2 del capítulo 9, *parte experimental*). Mencionar que los ligandos β-dicetona cristalizan con una cantidad variable de agua de entre 1 y 2.5 moléculas. La caracterización espectroscópica se llevó a cabo por IR y ^{1}H-RMN en todos los casos, y también por espectroscopía ^{19}F-RMN específicamente para los complejos de BF_2.

3.2.1 Caracterización de los ligandos β-dicetona del tipo [HOO$^{R(n),R(m)}$], $D_{1,1}$(*n*/*m*), por espectroscopías de resonancia magnética nuclear e infrarroja

Espectroscopía ^{1}H-RMN

Los espectros ^{1}H-RMN en disolución de $CDCl_3$ a temperatura ambiente de todas las especies **$D_{1,1}$(*n*/*m*)** muestran señales bien definidas correspondientes a los protones alifáticos y aromáticos de acuerdo con la estructura molecular. El patrón es similar para todos los compuestos, variando únicamente la intensidad de las señales alifáticas ocasionada por la diferente longitud de las cadenas alquílicas.

En la tabla 3.2 se indica la asignación de las señales observadas en los espectros de los compuestos de la serie **$D_{1,1}$(*n*/12)** seleccionados como ejemplos representativos, y en la figura 3.2 se presenta el espectro de una de ellas, **$D_{1,1}$(8/12).**

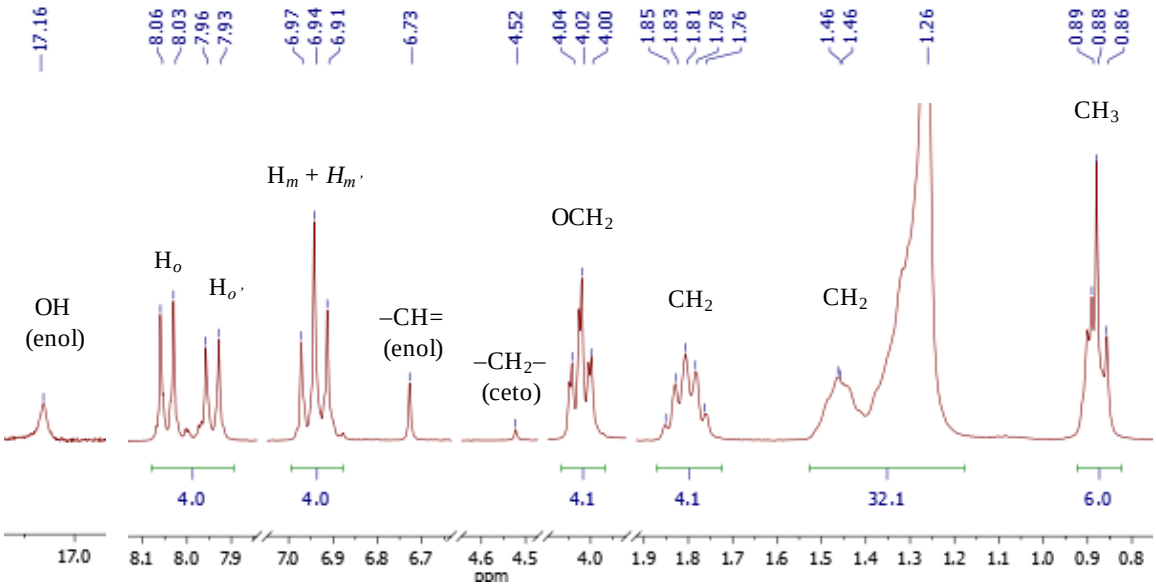
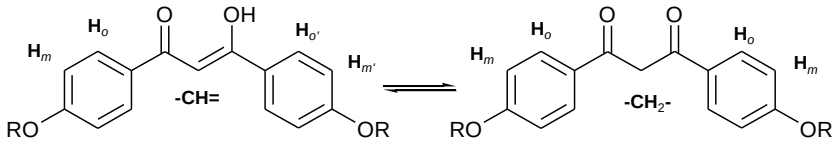


Figura 3.4 Espectro ^{1}H-RMN a temperatura ambiente de **$D_{1,1}$(8/12)** en disolución de $CDCl_3$.

Tabla 3.2 Señales observadas en los espectros ^{1}H-RMN de los compuestos de la familia **$D_{1,1}$(*n*/12)**.



Enol 95 % **Ceto** 5 %

	OH	**H_o (d)**	**$H_{o'}$ (d)**	**H_m (d)**	**$H_{m'}$ (d)**	**–CH=**	**–CH_2–**
	s	4 H		4 H		s	s
		^3J 9.0	^3J 9.0	^3J 9.0	^3J 9.0		
$D_{1,1}$(1/12)	17.15	8.04	7.95	6.98	6.95	6.73	4.53
$D_{1,1}$(4/12)	17.15	8.05	7.94	6.96	6.93	6.73	4.52
$D_{1,1}$(6/12)	17.15	8.05	7.94	6.96	6.93	6.73	4.52
$D_{1,1}$(8/12)	17.16	8.04	7.94	6.95	6.92	6.73	4.52
$D_{1,1}$(10/12)	17.15	8.05	7.94	6.96	6.93	6.73	4.52
$D_{1,1}$(14/12)	17.16	8.04	7.94	6.95	6.92	6.72	4.52
$D_{1,1}$(16/12)	17.16	8.04	7.94	6.95	6.92	6.73	4.52
$D_{1,1}$(18/12)	17.15	8.04	7.94	6.95	6.92	6.73	4.52

	OCH_2	**CH_2**	**$(CH_2)_x$**	**CH_3**	**CH_3**
	4 H, t	4 H, q	m	6 H, t	3 H
	^3J 6.5	^3J 6.5		^3J 6.5	
$D_{1,1}$(1/12)	4.03[a]	1.81[a]	1.25 – 1.46 (18 H)	0.88	3.88 (s)
$D_{1,1}$(4/12)	4.02	1.81	1.27 – 1.48 (20 H)	0.88	0.99 (t)[b]
$D_{1,1}$(6/12)	4.02	1.81	1.26 – 1.49 (24 H)	0.88	
$D_{1,1}$(8/12)	4.02	1.81	1.26 – 1.47 (28 H)	0.88	
$D_{1,1}$(10/12)	4.02	1.81	1.27 – 1.45 (32 H)	0.88	
$D_{1,1}$(14/12)	4.02	1.80	1.26 – 1.48 (40 H)	0.88	
$D_{1,1}$(16/12)	4.02	1.80	1.25 – 1.47 (44 H)	0.87	
$D_{1,1}$(18/12)	4.02	1.80	1.26 – 1.47 (48 H)	0.88	

δ en ppm, *J* en Hz. s: singlete, d: doblete, t: triplete, q: quintuplete, m: multiplete

[a] 2 H, [b] ^3J 6.5

En todos los casos se observan dos singletes a aproximadamente 6.73 y 4.52 ppm, correspondientes a los protones CH y CH_2 del carbono central del *core* propanodiona en sus formas enólica y cetónica, respectivamente, lo que justifica la existencia en disolución de ambos tautómeros. La forma enólica fue la mayoritaria, encontrándose una proporción de aproximadamente 95:5 entre ambas, deducida de la relación de intensidades de las señales antes mencionadas. Adicionalmente, la señal a 17.16 ppm se asigna al grupo

hidroxilo de la forma enólica. Aunque en el equilibrio cetoenólico se dan dos formas enol (figura 3.5), en la escala temporal de la resonancia no fue posible distinguirlos a pesar de ser inequivalentes dada la presencia de cadenas alifáticas de diferente longitud en cada grupo alquiloxifenilo, por lo que las señales observadas son señales promedio.

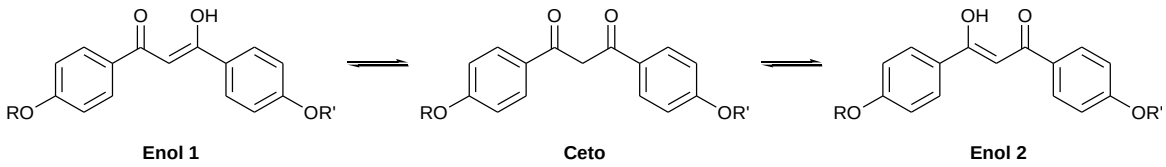


Figura 3.5 Equilibrio cetoenólico en los ligandos **$D_{1,1}$(*n*/*m*)**.

Los dos pares de dobletes aromáticos a aproximadamente 8.04 y 7.94 ppm y 6.96 y 6.93 ppm son asignados a los protones *orto* y *meta*, respectivamente, de los anillos contiguos a los grupos carbonilo, siendo las señales más desapantalladas de cada par las correspondientes a los anillos enlazados a dicho grupo en su forma ceto.

Espectroscopía IR

Los espectros IR en **estado sólido** de los compuestos **$D_{1,1}$(*n*/*m*)** fueron registrados en pastilla de KBr en la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1}. En todos los casos se muestran las bandas características del *core* dicetona, así como las asociadas a los sustituyentes aromáticos y los grupos alifáticos. La tabla 3.3 recopila la asignación de las frecuencias observadas en derivados seleccionados como ejemplos representativos.

Tabla 3.3 Asignación de las bandas IR de los compuestos **$D_{1,1}$(*n*/14)**.

	Frecuencias de vibración (cm^{-1})				
Compuesto	***ν*(OH)**	***ν*$(CH)_{Alif}$**		***ν*(C=O)**	***ν*(C=C)**
$D_{1,1}$(1/14)	3385d	2922mf	2853mf	1675f	1607mf
$D_{1,1}$(4/14)	3379d	2918mf	2850mf	1672f	1606mf
$D_{1,1}$(6/14)	3395d	2921mf	2852mf	1685f	1606mf
$D_{1,1}$(8/14)	3381d	2918mf	2850mf	1672f	1607mf
$D_{1,1}$(10/14)	3388d	2920mf	2850mf	1672f	1606mf
$D_{1,1}$(12/14)	3377d	2916mf	2849mf	1671f	1605mf
$D_{1,1}$(16/14)	3377d	2920mf	2850mf	1680f	1606mf
$D_{1,1}$(18/14)	3377d	2918mf	2849mf	1687f	1607mf

mf: muy fuerte, f: fuerte, d: débil

La banda en torno a 3380 cm^{-1}, asignada a la vibración *ν*(OH) y la banda intensa en torno a 1675 cm^{-1}, característica de la vibración *ν*(C=O) de la forma enólica ponen de manifiesto la presencia de la forma enólica.[32,33] Se muestra también una banda muy intensa a aproximadamente 1607 cm^{-1} asignada a la vibración *ν*(CC) del *core* de la β-dicetona en su forma enólica, que se encuentra solapada con las vibraciones ν(CC) de los anillos aromáticos. Las bandas muy intensas en la región 3000-2800 cm^{-1} son debidas a las vibraciones *ν*(CH) de las cadenas alifáticas y su intensidad se incrementa conforme al aumento del número de átomos de carbono.

Cabe destacar que en ninguno de los casos se observan bandas correspondientes a la forma cetónica de la β-dicetona, cuya vibración de tensión *ν*(C=O) debería aparecer en torno a 1720 cm^{-1}.[32,33] Sin embargo, el espectro IR en **disolución** de diclorometano entre 4000 y 400 cm^{-1} del compuesto **$D_{1,1}$(8/14)**, tomado a modo de ejemplo, presenta en la zona carbonílica una nueva banda a 1724 cm^{-1}, de baja intensidad, debida a la vibración *ν*(C=O) de la forma cetónica, confirmando la presencia en disolución de los dos tautómeros, en acuerdo con los resultados obtenidos por ^{1}H-RMN.

3.2.2 Caracterización de los complejos del tipo $[BF_2(OO^{R(n),R(m)}]$, $[BF_2]_{1,1}(n/m)$, por espectroscopías de resonancia magnética nuclear e infrarroja

Espectroscopías ^{1}H-RMN y ^{19}F-RMN

Los espectros ^{1}H-RMN y ^{19}F-RMN de todos los derivados fueron registrados en disolución de $CDCl_3$ a temperatura ambiente. El patrón de señales es semejante para todos los complejos, y muestran las debidas a los ligandos β-dicetonato en forma enolato. En la figura 3.6 se incluye el espectro ^{1}H-RMN del compuesto **$[BF_2]_{1,1}$(14/18)** como ejemplo representativo de todos los homólogos estudiados.

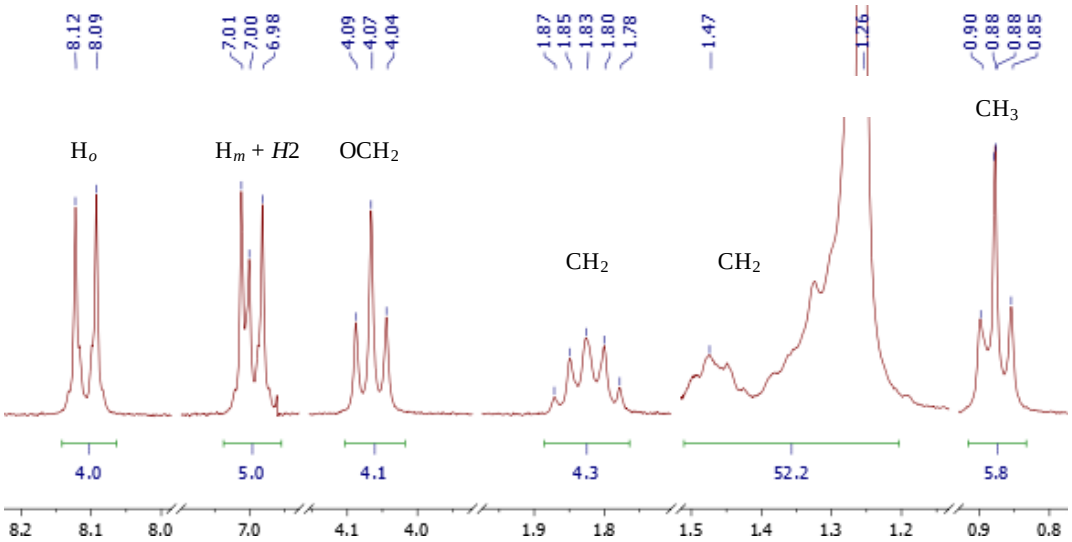
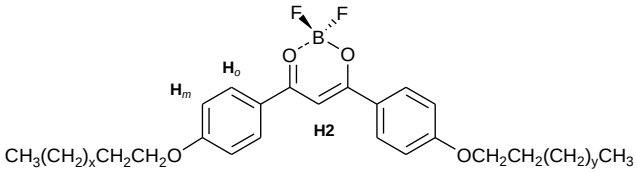


Figura 3.6 Espectro ^{1}H-RMN a temperatura ambiente de **$[BF_2]_{1,1}$(14/18)** en disolución de $CDCl_3$.

La asignación de las señales para los complejos de tipo **[BF$_2$]$_{1,1}$(*n*/18)**, tomados como ejemplos representativos, se recopila en la tabla 3.4. Los datos obtenidos corroboran la similitud de todos los espectros, con la única diferencia remarcable originada por la integral de las señales de las cadenas alifáticas de diferentes longitudes.

Tabla 3.4 Señales observadas en los espectros ^{1}H-RMN y ^{19}F-RMN de los compuestos **[BF$_2$]$_{1,1}$(*n*/18)**.



	H$_o$	**H$_m$**	**H2**	**OCH$_2$**	**CH$_2$**	**(CH$_2$)$_x$**	**CH$_3$**	**CH$_3$**	**–BF$_2$–**
	4 H, d ^3J 9.0	4 H, d ^3J 9.0	1 H, s	4 H, t ^3J 6.5	4 H, q ^3J 6.5	m	6 H, t ^3J 6.5	3 H, s	
[BF$_2$]$_{1,1}$(1/18)	8.12	7.01	7.00	4.07^a	1.83^a	1.26 – 1.47 (30 H)	0.88	3.92 (s)	–141.4
[BF$_2$]$_{1,1}$(4/18)	8.11	7.00	7.00	4.07	1.82	1.26 – 1.47 (32 H)	0.88	1.00 (t)^b	–141.5
[BF$_2$]$_{1,1}$(6/18)	8.11	7.00	7.00	4.06	1.83	1.26 – 1.48 (36 H)	0.88		–141.5
[BF$_2$]$_{1,1}$(8/18)	8.11	7.00	7.00	4.07	1.82	1.26 – 1.47 (40 H)	0.88		–141.5
[BF$_2$]$_{1,1}$(10/18)	8.11	7.00	7.00	4.07	1.83	1.26 – 1.45 (44 H)	0.88		–141.5
[BF$_2$]$_{1,1}$(12/18)	8.11	7.00	6.99	4.06	1.83	1.26 – 1.47 (48 H)	0.88		–141.5
[BF$_2$]$_{1,1}$(14/18)	8.11	7.00	7.00	4.07	1.83	1.26 – 1.47 (52 H)	0.88		–141.5
[BF$_2$]$_{1,1}$(16/18)	8.11	7.00	7.00	4.07	1.83	1.26 – 1.47 (56 H)	0.88		–141.6

δ en ppm, *J* en Hz. s: singlete, d: doblete, t: triplete, q: quintuplete, m: multiplete

^{a} 2 H. ^{b} ^3J 6.5

En los espectros ^{1}H-RMN, las señales aromáticas aparecen como señales únicas a 8.11 y 7.00 ppm para los protones *orto* y *meta* de los grupos fenilo, respectivamente, lo cual indica que se trata de señales promedio para los dos sustituyentes alquiloxifenilo en posiciones 1 y 3, y cuyo valor no se modifica por las diferentes longitudes de las cadenas alquílicas. Por otra parte, el desplazamiento a campos más bajos con respecto a las de los ligandos libres indica la fuerte coordinación al fragmento BF$_2$, que provoca un desapantallamiento de los núcleos, debido al aporte de densidad de carga hacia éste.[11] Este hecho es también especialmente notable en la señal del protón metínico central del sistema propanodionato, a 7.00 ppm, desplazada aproximadamente 0.3 ppm a campos más bajos respecto a la de los correspondientes ligandos neutros. Mencionar finalmente la ausencia de la señal hidroxílica del grupo enol del ligando neutro, lo que confirma, de nuevo, la formación del complejo en forma enolato.

Los espectros ^{19}F-RMN muestran en todos los casos una única señal (figura 3.7) a aproximadamente -141 ppm, lo que indica que los dos átomos de flúor son equivalentes. Dicha señal exhibe dos líneas agudas con una relación de intensidades 1:4, reflejo de la abundancia natural de los dos isótopos del boro, ^{10}B y ^{11}B, pero sin observarse acoplamientos boro-flúor.

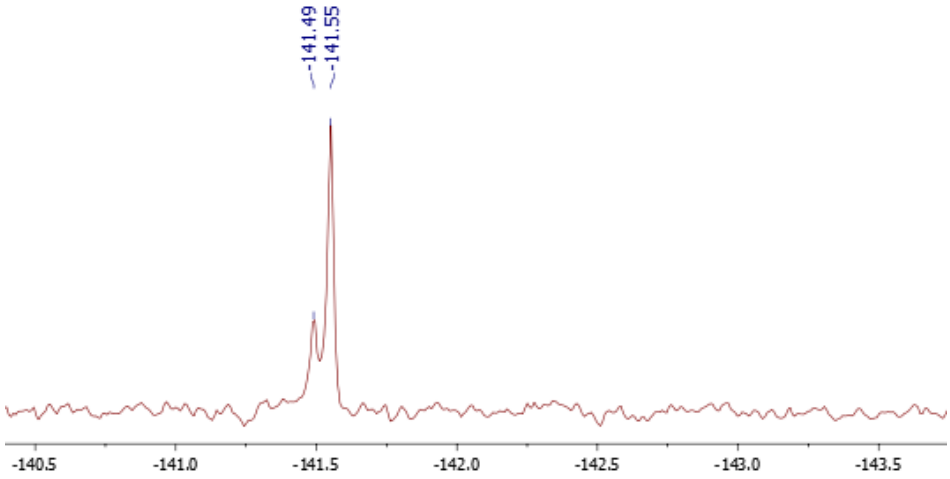


Figura 3.7 Espectro ^{19}F-RMN a temperatura ambiente de **[BF$_2$]$_{1,1}$(14/18)** en disolución de $CDCl_3$.

Espectroscopía IR

Los espectros IR de todos los compuestos fueron registrados en estado sólido en pastilla de KBr en la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1}. En todo caso presentan un patrón semejantes, y la asignación de sus bandas más características se recoge en la tabla 3.5 para los compuestos de fórmula **[BF$_2$]$_{1,1}$(*n*/14)**.

Tabla 3.5 Asignación de las bandas IR de los compuestos **[BF$_2$]$_{1,1}$(*n*/14)**.

	Frecuencias de vibración (cm^{-1})						
Compuesto	ν(CH)$_{Alif}$		ν(C=C)$_{Ar}$	ν(C=O)	ν(C=C)	ν(BO)	ν(BF)
[BF$_2$]$_{1,1}$(1/14)	2919mf	2849mf	1606mf	1562f	1509f	1383m	1022f
[BF$_2$]$_{1,1}$(4/14)	2921mf	2850mf	1607mf	1561f	1503f	1378m	1033f
[BF$_2$]$_{1,1}$(6/14)	2922mf	2851mf	1607mf	1562f	1504f	1378m	1036f
[BF$_2$]$_{1,1}$(8/14)	2922mf	2851mf	1608mf	1561f	1503f	1376m	1036f
[BF$_2$]$_{1,1}$(10/14)	2922mf	2851mf	1608mf	1563f	1504f	1379m	1036f
[BF$_2$]$_{1,1}$(12/14)	2922mf	2851mf	1608mf	1563f	1504f	1379m	1036f
[BF$_2$]$_{1,1}$(16/14)	2921mf	2850mf	1607mf	1563f	1504f	1379m	1036f
[BF$_2$]$_{1,1}$(18/14)	2921mf	2850mf	1608mf	1563f	1504f	1379m	1035f

mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media

En relación con los espectros de los ligandos libres se observa la aparición de nuevas bandas originadas por la presencia del fragmento BF_2 unido al enolato. En particular, se destacan aquéllas en torno a 1373 cm^{-1} y 1030 cm^{-1}, que se asignan a las vibraciones *ν*(BO) y *ν*(BF), respectivamente.[32] Las vibraciones *ν*(CH) alifáticas y las *ν*(CC) aromáticas de los sustituyentes alquiloxifenilo aparecen en torno a 2900 cm^{-1} y 1607 cm^{-1}, respectivamente.

Los desplazamientos batocrómicos de 115 y 110 cm^{-1} que experimentan las bandas ν(CO) y ν(CC) del *core* dicetonato respecto de las de la forma enólica de los ligandos neutros indican, de nuevo, una fuerte coordinación al grupo BF_2.[11-13] No obstante, dado que éstos actúan en forma dicetonato, se consideró más adecuado determinar las modificaciones observadas en los complejos relativas a las de sales de las dicetonas. A estos efectos se preparó el dicetonato sódico de la β-dicetona **$D_{1,1}$(8/14)** por reacción de ésta con hidruro sódico en diclorometano.

El espectro del sólido obtenido presentó bandas a 1596 y 1549 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones ν(CO) y ν(CC) que muestran un desplazamiento a menores frecuencias en relación con los de las especies neutras (tabla 3.6).

Tabla 3.6 Bandas IR del *core* dicetona en diferentes especies.

	Frecuencias de vibración (cm^{-1})		
Especie	***ν* (C=C)$_{Ar}$**	***ν* (C=C)$_{enol}$**	***ν* (C=O)$_{enol}$**
$D_{1,1}$(8/14)	1606	1606	1671
[Na]$D_{1,1}$(8/14)	1608	1549	1596
[BF_2]$_{1,1}$(8/14)	1608	1503	1561

Como puede observarse, tanto en la sal sódica de la dicetona como en el complejo de BF_2 tiene lugar una disminución de las frecuencias *ν*(CO), lo que refleja la fortaleza de los enlaces O–Na y O–B, más acusada en la forma complejada. Las frecuencias *ν*(CC) disminuyen también del orden de 50 cm^{-1}, de nuevo reflejo de la fuerte coordinación del *core* β-dicetonato al átomo de boro, en acuerdo con los datos de la literatura.[12]

3.2.3 Estructuras cristalinas de los complejos $[BF_2]_{1,1}$(1/16) (3) y $[BF_2]_{1,1}$(8/8)

A efectos de establecer potenciales relaciones entre las estructuras del sólido y las de la mesofase, se intentaron lograr cristales de los complejos estudiados para la resolución de su estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal. Para ello se probaron diferentes condiciones y disolventes, lo que permitió obtener cristales adecuados únicamente para el complejo **$[BF_2]_{1,1}$(1/16)**, que contiene el grupo metoxi en uno de los anillos aromáticos.

Sin embargo, sí fue posible cristalizar una nueva especie, **$[BF_2]_{1,1}$(8/8)**, portadora de un ligando simétricamente sustituido. La resolución de su estructura se postuló como referente para la de los nuevos complejos discutidos en este capítulo.

Difluoruro(1-(4'-metoxifenil)-3-(4''-hexadeciloxifenil)-1,3-propanodionato)boro, $[BF_2]_{1,1}$(1/16) (3)

Los cristales del compuesto **$[BF_2]_{1,1}$(1/16)** fueron logrados por evaporación lenta de una disolución del mismo en 1,2-dicloroetano. La estructura molecular se muestra en la figura 3.8 y la tabla 3.7 recopila las distancias y ángulos de enlace más significativos. El compuesto cristalizó con una molécula de 1,2-dicloroetano, en el sistema monoclínico, grupo espacial C2/c, con ocho moléculas por celda unidad.

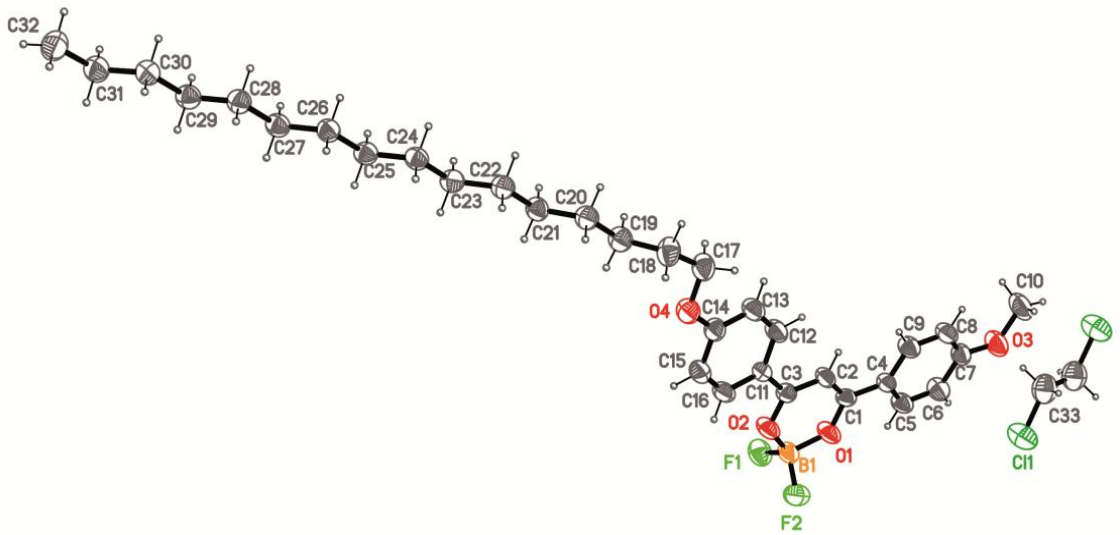


Figura 3.8 Representación ORTEP de **$[BF_2]_{1,1}$(1/16)** al 40 % de probabilidad.

Tabla 3.7. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (º) del compuesto difluoruro(1-(4'-metoxifenil)-3-(4''-hexadeciloxifenil)-1,3-propanodionato)boro.

B1 – F1	1.371(3)	F1 – B1 – F2	109.4(2)
B1 – F2	1.367(3)	F1 – B1 – O1	109.0(3)
B1 – O1	1.469(3)	F1 – B1 – O2	109.1(3)
B1 – O2	1.474(3)	F2 – B1 – O1	108.8(3)
C1 – O1	1.309(2)	F2 – B1 – O2	109.1(3)
C3 – O2	1.314(2)	O1 – B1 – O2	112.1(2)
C1 – C2	1.372(3)	C1 – C2 – C3	122.7(2)
C2 – C3	1.374(3)	O1 – C1 – C2	119.3(2)
		O2 – C3 – C2	119.6(2)

El átomo de boro se encuentra coordinado a dos ligandos fluoruro y a dos átomos de oxígeno del ligando β-dicetonato, que actúa bidentado, en un entorno tetraédrico como indica el ángulo diedro de 89.6(1)º entre los planos F1B1F2 y O1B1O2. Las distancias de enlace B – O y B – F de 1.47(3) y 1.37(3) Å se encuentran en el rango esperado.[34] Las dos distancias B – O son similares, lo que indica una distribución de carga prácticamente simétrica alrededor del átomo de boro y que se confirma también por la similitud en las distancias C – C del ligando dicetonato. Las distancias C – O de 1.31 Å son más largas que las encontradas en quelatos metálicos, lo que sugiere que el enlace con el grupo BF_2 es más fuerte que con dichos metales.[35,36] Este hecho ya había sido deducido a partir de las frecuencias carbonílicas de los espectros IR de los complejos.

La coordinación del boro al ligando dicetonato forma un anillo de 6 miembros, B1 – O1 – C1 – C2 – C3 – O2, que es prácticamente plano (la máxima desviación de 0.011(1) Å se observa para los átomos B1 y O2). Los ángulos diedros de 4.4(1) y 6.0(1)º entre este plano y los de los anillos fenilo indican la elevada planaridad del *core* rígido del compuesto, con los átomos de flúor apuntando hacia posiciones pseudoapicales, de acuerdo con el entorno tetraédrico del átomo de boro. Esta planaridad podría ser sorprendente en vista a los requerimientos estéricos implicados, aunque se ha demostrado que sistemas planos pueden tolerar una alta congestión. Así, la repulsión entre el átomo H2 y los átomos más próximos de los anillos bencénicos (H9 y H12) podría estar limitada por una repulsión opuesta entre los átomos O1 e H5 y O2 e H16. Finalmente, mencionar que la cadena alquílica larga sí se encuentra desviada un cierto ángulo con respecto del plano del anillo que la contiene.

El empaquetamiento molecular implica la disposición de las moléculas en cadenas a través de interacciones débiles de enlace de hidrógeno no convencional C – H ⋯ F (C5

⋯ F2 (x, $-y$, z + ½): 3.242(1) Å; C16 ⋯ F1 (x, $-y$, z – ½): 3.357(1) Å), que se propagan a largo del eje *c* (figura 3.9)

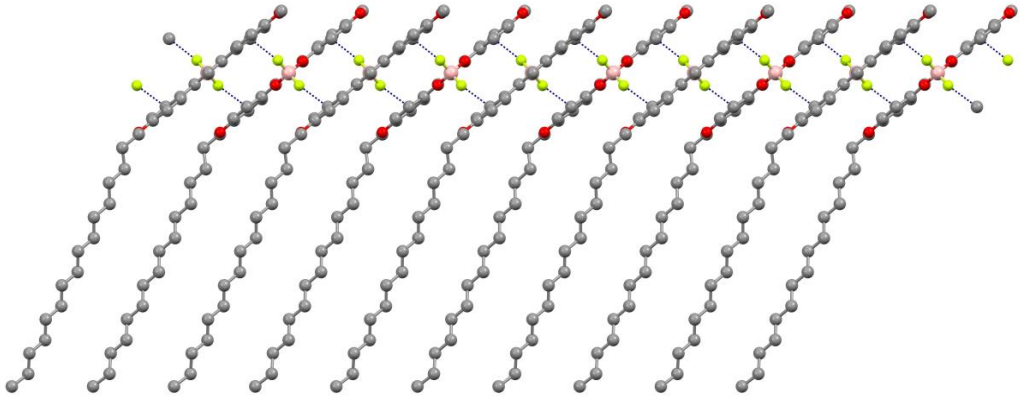


Figura 3.9 Estructura de **[BF$_2$]$_{1,1}$(1/16)** mostrando cadenas a lo largo del eje *c*.

En las cadenas contiguas, las moléculas apuntan en sentido opuesto, lo que determina una distribución en doble capa en el plano *ac*, mostrando una gran interpenetración de las cadenas alifáticas (figura 3.10). Las moléculas de disolvente (1,2-dicloroetano) se sitúan entre las capas (figura 3.11).

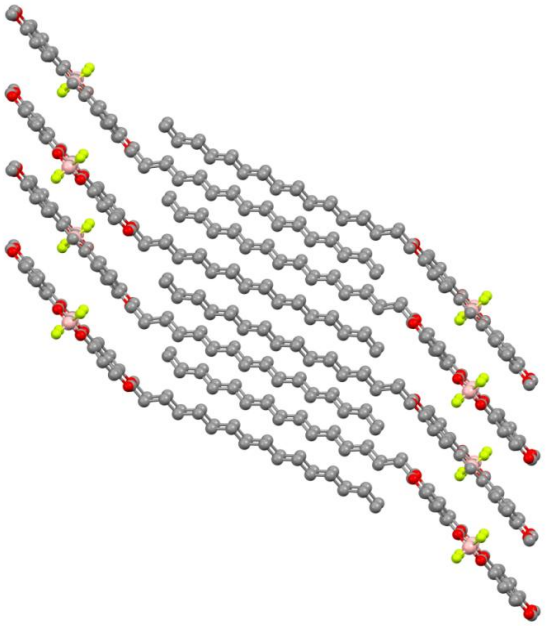


Figura 3.10 Doble capa generada por dos cadenas contiguas en el compuesto **[BF$_2$]$_{1,1}$(1/16)**.

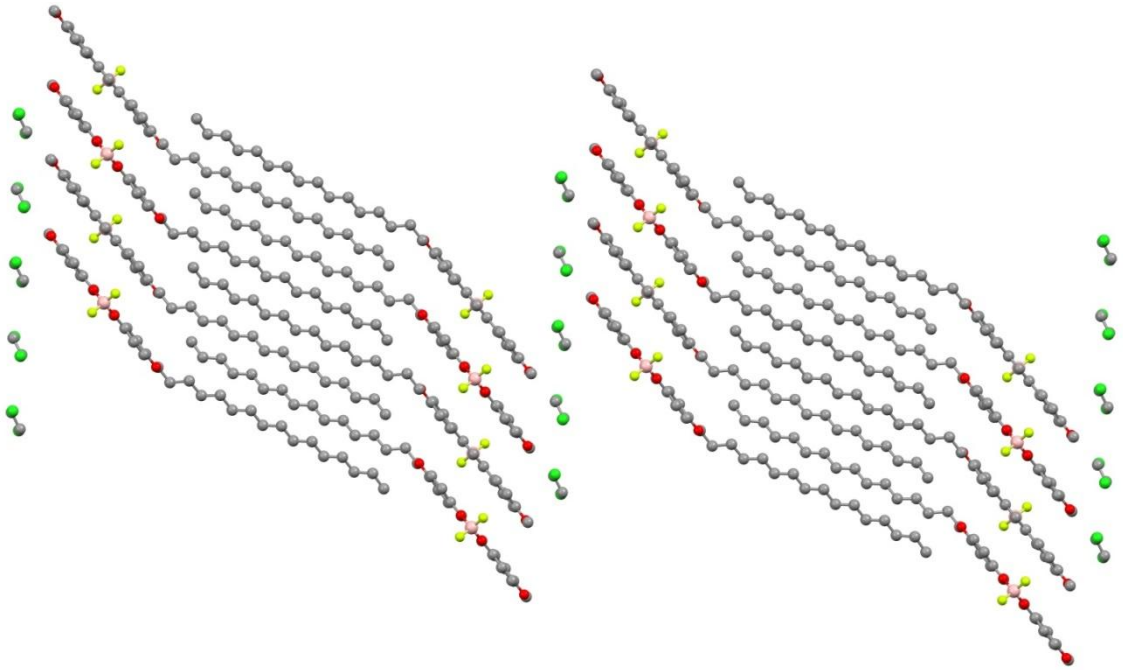


Figura 3.11 Empaquetamiento cristalino del compuesto **$[BF_2]_{1,1}$(1/16)**.

Difluoruro(1,3-di-(4'-octiloxifenil)-1,3-propanodionato)boro, $[BF_2]_{1,1}$(8/8)

Los cristales de la especie **$[BF_2]_{1,1}$(8/8)** se obtuvieron a partir de las aguas madres del crudo de reacción. Su estructura molecular se muestra en la figura 3.12 y la tabla 3.8 recoge las distancias y ángulos más significativos. El compuesto cristaliza en el sistema monoclínico, grupo espacial C2/c. La unidad asimétrica consiste en la mitad de una molécula, generando la otra mitad por simetría.

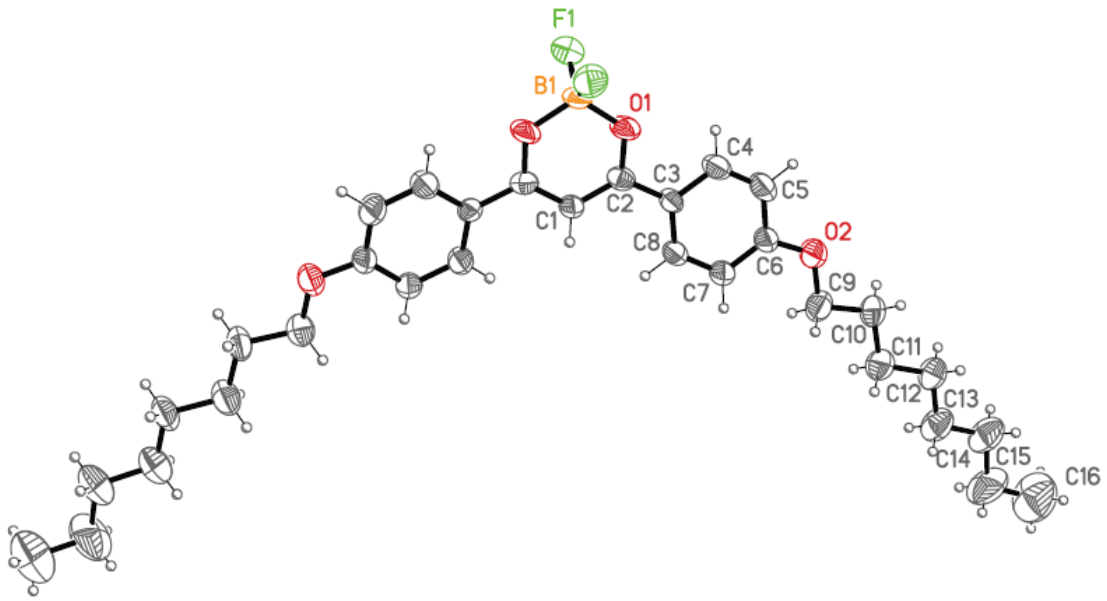


Figura 3.12 Representación ORTEP de **$[BF_2]_{1,1}$(8/8)** al 40 % de probabilidad.

Tabla 3.8 Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (º) del compuesto difluoruro(1,3-di-(4'-octiloxifenil)-1,3-propanodionato)boro.

B1 – F1	1.366(5)	F1 – B1 – F1'[a]	107.6(6)
B1 – O1	1.464(5)	F1 – B1 – O1	109.4(2)
O1 – C2	1.303(5)	F1 – B1 – O1'[a]	108.5(2)
C1 – C2	1.380(5)	O1 – B1 –O1'[a]	113.4(6)
C3 – C4	1.391(6)	O1 – C2 – C1	120.1(5)
C3 – C8	1.371(6)	C2 – C1 – C2'[a]	121.6(6)
C4 – C5	1.364(7)		
C5 – C6	1.369(7)		
C6 – C7	1.375(7)		
C7 – C8	1.391(7)		
C6 – O2	1.355(6)		

[a] Operación de simetría (ʼ): $-x + 1, y, -z + ½$

Las características estructurales son muy parecidas a las del compuesto anterior. Así, el átomo de boro se encuentra coordinado a dos ligandos fluoruro y a dos átomos de oxígeno del ligando dicetonato bidentado, en un entorno tetraédrico como indica el ángulo diedro entre los planos F1B1F1' y O1B1O1' de 89.4(1)º. Las distancias de enlace B – O y B – F de 1.464(5) y 1.366(5) Å se encuentran en acuerdo con las esperadas para este tipo de complejos.[34] De nuevo la distribución de carga alrededor del átomo de boro es simétrica, lo que se deduce de la igualdad de las dos distancias B – O y las C – C del *core* propanodiona. También en este caso el enlace con el grupo BF_2 es más fuerte que en otros quelatos de metales de transición, que presentan, en general, distancias C – O inferiores.[35,36]

El anillo de 6 miembros B1O1C2C1C2'O1' es prácticamente plano (la máxima desviación de 0.005(1) Å se observa para el átomo O1) y forma ángulos diedros de 6.7(1)º con los anillos fenilo, indicando la alta planaridad del *core* molecular. Los átomos de flúor apuntan hacia posiciones pseudoapicales de acuerdo con el entorno tetraédrico del átomo de boro. A diferencia de la estructura anterior, las cadenas sustituyentes se encuentran esta vez en los planos de los anillos fenilo que las contienen (ángulo formado entre la línea O2 – C16 y la normal al plano del anillo fenilo de 89.9(1)º).

Las moléculas se organizan en disposición cabeza – cabeza en columnas a lo largo del eje *b*, en las que la unidad BF_2 se aproxima a los grupos fenilo de la molécula contigua. En las columnas vecinas, las moléculas presentan la misma orientación a lo largo del eje *c*, pero se encuentran alternando su orientación a lo largo del eje *a* (figura 3.13).

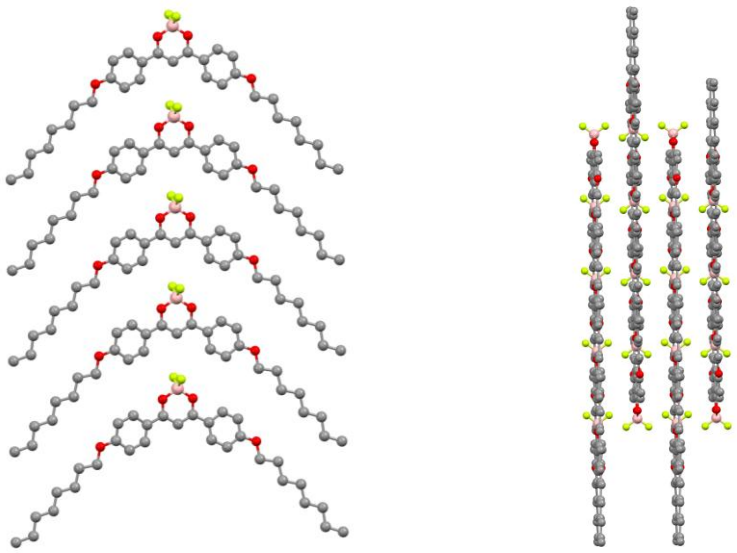


Figura 3.13 Columnas formadas por el compuesto **[BF_2]$_{1,1}$(8/8)** a lo largo del eje *b* (izquierda) y disposición alternada de las columnas en el eje *a* (derecha).

Las moléculas de columnas vecinas forman cadenas a través de interacciones débiles de enlace de hidrógeno no convencional C – H ⋯ F (C5 ⋯ F1 3.27(1) Å; ángulo de 112.0º; operación de simetría: $-x + 1$, $-y - 1$, $-z + 1$) que se propagan a largo del eje *c* (figura 3.14).

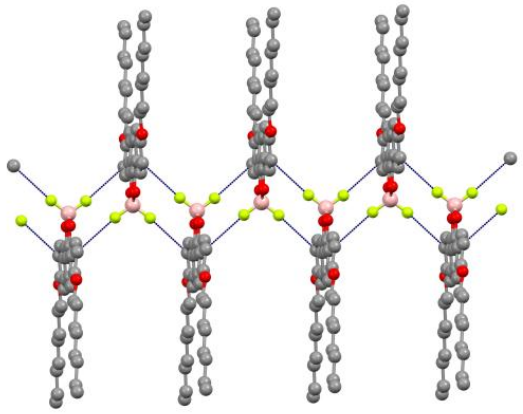


Figura 3.14 Cadenas formadas por el compuesto **[BF_2]$_{1,1}$(8/8)** que se propagan a lo largo del eje *c*.

Alternativamente, el empaquetamiento molecular puede ser descrito como una distribución laminar, donde cada lámina está formada por moléculas con la misma orientación. En las láminas contiguas, las moléculas se encuentran ligeramente desplazadas y con los grupos BF_2 apuntando en sentido opuesto (figura 3.15).

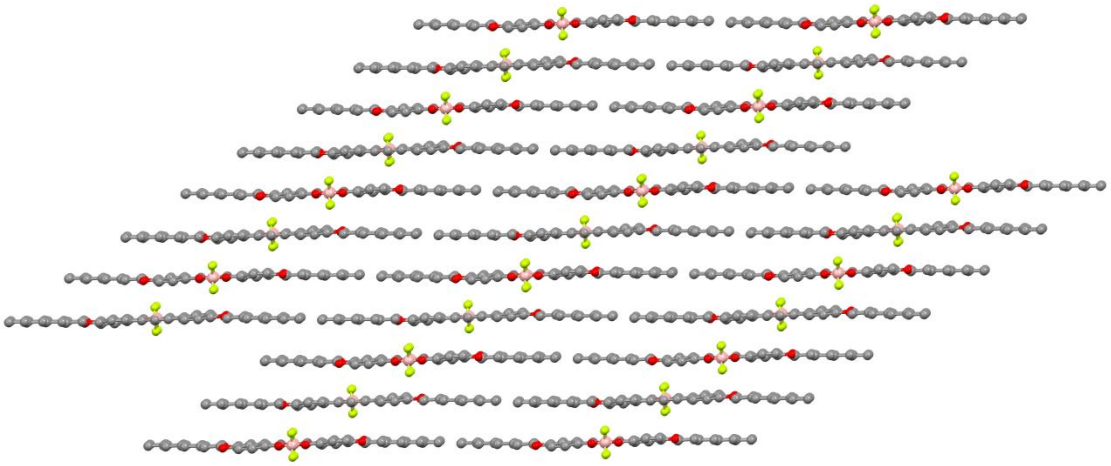


Figura 3.15 Empaquetamiento laminar del compuesto **[BF$_2$]$_{1,1}$(8/8)**.

3.3 Estudio térmico y determinación del comportamiento líquido-cristalino

El estudio térmico para la determinación del comportamiento líquido-cristalino de todos los compuestos de tipo **D$_{1,1}$(*n*/*m*)** y **[BF$_2$]$_{1,1}$(*n*/*m*)** se ha llevado a cabo mediante las técnicas habituales de Microscopía Óptica de Luz Polarizada (MOP), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Difracción de Rayos X de Ángulos Bajos a Temperatura Variable.

3.3.1 Ligandos β-dicetona del tipo [HOO$^{R(n),R(m)}$], D$_{1,1}$(*n*/*m*)

Consideraciones previas

Las especies simétricamente sustituidas del tipo 1,3-di-(alquiloxifenil)-β-dicetona [HOO$^{2R(n)}$] con *n* = 8, 9, 10 y 12 habían sido ya caracterizadas por Ohta y colaboradores como compuestos mesomórficos,[29] exhibiendo una mesofase SmC designada posteriormente por Serrano y colaboradores como una fase esméctica cristalina.[37]

En nuestro grupo de investigación se describieron también las β-dicetonas relacionadas con cadenas alquílicas más largas (*n* = 12, 14, 16, 18), caracterizadas como materiales mesomórficos que exhiben mesofases SmC en un rango de temperaturas de entre 94 y 130 ºC, apoyando la identificación efectuada por Ohta.[28]

Por otra parte, se recoge también en la literatura la descriptiva de dos compuestos asimétricamente sustituidos, [HOO$^{R(n),R(m)}$] (*n* = 7 y *m* = 9 ó 10), uno de los cuales, D$_{1,1}$(7/9), no es mosormórfico mientras que el otro, D$_{1,1}$(7/10) exhibe una mesofase esméctica monotrópica.[38]

En este mismo contexto, en nuestro laboratorio se habían estudiado los compuestos relacionados (n = 4, 12 y m = 14, 16, 18), que exhibieron mesofases enantiotrópicas SmC, con temperaturas de transición inferiores a las de los análogos simétricos.[28] El aumento de la longitud molecular global también condujo a lograr las mesofases a menores temperaturas, con lo que se pudo establecer que los mejores resultados parecen alcanzarse para compuestos asimétricos de cadena larga.

En este punto, dada la dispersión de resultados encontrados, nos pareció relevante realizar un estudio sistemático a efectos de profundizar en los diferentes aspectos que permitan mejorar y/o modular el comportamiento mesomórfico. En base a ello, planteamos el estudio de nuevas familias de especies asimétricamente sustituidas así como ampliar el de las ya descritas.

Estudio térmico

En primer lugar, mencionar que ninguno de los compuestos portadores de un sustituyente metoxi en uno de los anillos aromáticos, **$D_{1,1}$(1/*m*)**, independientemente de la longitud de la cadena alifática del otro, fue material líquido-cristalino, hecho atribuido a la disminución de la relación anisométrica largo/ancho de la molécula para comportarse como un cristal líquido calamítico.

Todas las demás β-dicetonas exhibieron comportamiento mesomórfico, mostrando mesofases SmC enantiotrópicas, y particularmente mesofases SmC y N para los compuestos **$D_{1,1}$(6/14)**, **$D_{1,1}$(6/16)**, **$D_{1,1}$(8/12)**, **$D_{1,1}$(8/14)** y **$D_{1,1}$(10/12)**. Las mesofases N adicionales a las SmC aparecieron exclusivamente para los compuestos de longitud molecular global de L = m + n = 20 ó 22, siempre que no sean excesivamente asimétricos, lo que indica que el aumento en la longitud de las cadenas favorece las interacciones supramoleculares en la mesofase, dificultando así lograr el desorden característico de la fase N.

La naturaleza de las mesofases como SmC (figuras 3.16a, 3.16b y 3.16d) y N (figuras 3.16c y 3.16d) se ha determinado por MOP a partir de la observación de las texturas *schlieren* características de ambas, así como por el elevado brillo y movilidad en el caso de la mesofase N.[39] Adicionalmente, se producen varias transiciones de fase sólido-sólido en todos los casos.

Los datos obtenidos a partir de los termogramas de DSC son coincidentes con las observaciones por MOP. Así, muestran los picos endotérmicos y exotérmicos asociados a las transiciones de fase determinadas previamente. A modo de ejemplo representativo se recoge en la figura 3.17 el termograma del compuesto **$D_{1,1}$(8/16)**.

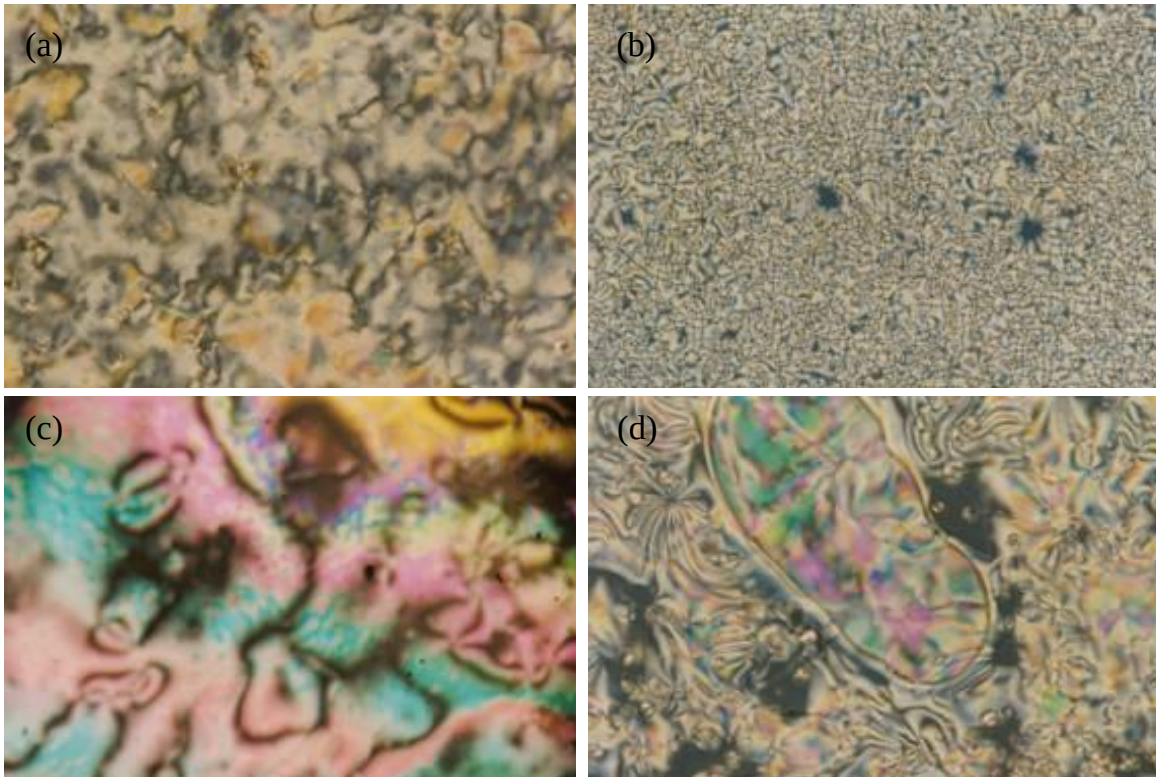


Figura 3.16 Micrografías bajo luz polarizada mostrando las mesofases SmC de **$D_{1,1}$(8/12)** a 90 ºC en el calentamiento (**a**), SmC de **$D_{1,1}$(8/14)** a 110 ºC en el calentamiento (**b**), N de **$D_{1,1}$(8/14)** a 120 ºC en el calentamiento (**c**) y la transición de fase N → SmC de **$D_{1,1}$(8/14)** a 95 ºC en el enfriamiento (**d**).

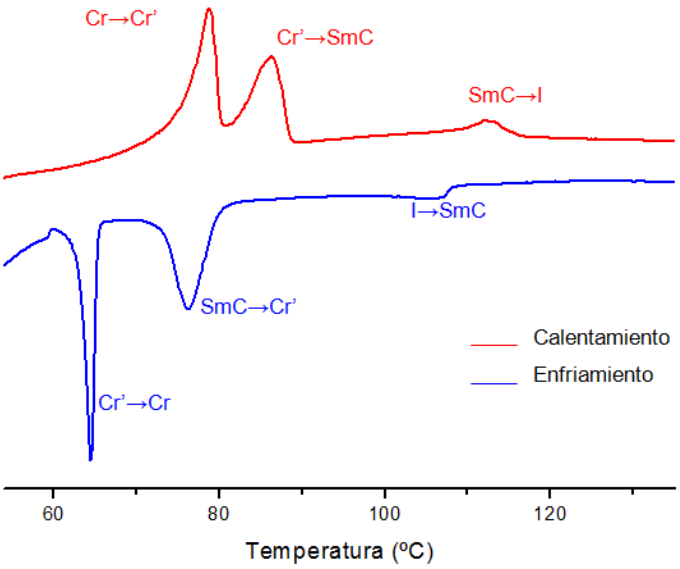


Figura 3.17 Termograma de DSC del compuesto **$D_{1,1}$(8/16)**.

La tabla 3.9 recopila los datos de temperaturas y entalpías de transición de fase de todos los ligandos estudiados.

Tabla 3.9 (a) Transiciones de fase de los ligandos **$D_{1,1}$(*n*/*m*)** determinadas por DSC y MOP.

Compuesto	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}	Compuesto	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}
$D_{1,1}$(1/12)	Cr → I	77	49.9	**$D_{1,1}$(1/14)**	Cr → I	88	76.3
	I → Cr	49	−28.7		I → Cr	58	−33.7
$D_{1,1}$(1/16)	Cr → I	84	77.8	**$D_{1,1}$(1/16)**	Cr → I	83	32.9
	I → Cr	65	−48.5		I → Cr	67	−31.6
$D_{1,1}$(4/12)	Cr → Cr'	73	18.3	**$D_{1,1}$(4/14)**	Cr → Cr'	77	15.7
	Cr' → SmC	91	32.0		Cr' → SmC	95	42.4
	SmC → I	113	0.4		SmC → I	118	2.6
	I → SmC	106	−0.4		I → SmC	114	−2.2
	SmC → Cr	70	−11.6		SmC → Cr	76	−20.1
	Cr → Cr'	49	−13.5		Cr → Cr'	56	−10.4
$D_{1,1}$(4/16)	Cr → Cr'	81	29.4	**$D_{1,1}$(4/18)**	Cr → Cr'	71	10.8
	Cr' → SmC	99	30.1		Cr' → Cr''	85	8.1
	SmC → I	105	0.9		Cr'' → SmC	105	50.1
	I → SmC	102	−0.4		SmC → I	116	1.2
	SmC → Cr	82	−17.1		I → SmC	111	−1.4
	Cr → Cr'	65	−26.1		SmC → Cr	90	−28.4
					Cr → Cr'	73	−20.6
$D_{1,1}$(6/12)	Cr → Cr'	63	19.6	**$D_{1,1}$(6/14)**	Cr → Cr'	60	18.4
	Cr' → Cr''	79	7.5		Cr' → Cr''	81	8.1
	Cr'' → SmC	89	30.2		Cr'' → SmC	94	43.0
	SmC → I	115	1.5		SmC → N	115	2.1[c]
	I → SmC	113	−1.7		N → I		
	SmC → Cr	81	−22.1		I → N	116	−1.1
	Cr → Cr'	64	−21.6		N → SmC	71	−7.3
					SmC → Cr	62[d]	
$D_{1,1}$(6/16)	Cr → Cr'	58[d]		**$D_{1,1}$(6/18)**	Cr → Cr'	73	10.9[c]
	Cr' → SmC	99	50.6		Cr' → Cr''	77	
	SmC → N	114	2.2		Cr'' → SmC	100	56.2
	N → I	123	2.0		SmC → I	126	9.6
	I → N	129[d]			I → SmC	120	−7.8
	N → SmC	109	−4.9		SmC → Cr	80	−31.4
	SmC → Cr	84	−29.1		Cr → Cr'	65	−7.4
$D_{1,1}$(8/12)	Cr → Cr'	72	43.7	**$D_{1,1}$(8/14)**	Cr → Cr'	71	14.9
	Cr' → SmC	86	7.4		Cr' → SmC	93	43.5
	SmC → N	116	2.8[c]		SmC → N	112	3.9
	N → I				N → I	124[d]	
	I → N	118	−1.5[c]		I → N	114	−2.9
	N → SmC				N → SmC	94[d]	
	SmC → Cr	79	−5.5		SmC → Cr	72	−20.1
	Cr → Cr'	55[d]			Cr → Cr'	59	−8.0

[a] Cr = fase sólida, SmC = mesofase esméctica C, N = mesofase nemática, I = líquido isotrópico. [b] Temperatura del onset DSC.
[c] Procesos solapados. [d] Temperatura determinada por MOP

Tabla 3.9 (b) Transiciones de fase de los ligandos **$D_{1,1}$(*n*/*m*)** determinadas por DSC y MOP.

Compuesto	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}	Compuesto	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}
$D_{1,1}$(8/16)	Cr → Cr'	76	29.5	**$D_{1,1}$(8/18)**	Cr → Cr'	65	54.8[c]
	Cr' → SmC	96	39.4		Cr' → Cr''	75	
	SmC → I	109	3.2		Cr'' → SmC	89[d]	
	I → SmC	107	−1.5		SmC → I	112[d]	
	SmC → Cr	76	−18.8		I → SmC	96	−0.7
	Cr → Cr'	64	−18.4		SmC → Cr	59	−32.7
$D_{1,1}$(10/12)	Cr → Cr'	62	5.4	**$D_{1,1}$(10/14)**	Cr → Cr'	70	12.6
	Cr' → SmC	84	50.8		Cr' → Cr''	81	57.7[c]
	SmC → N	116	2.7		Cr → SmC	92	
	N → I	118[d]			SmC → I	98	0.2
	I → N	117	−1.7		I → SmC	95	−0.9
	N → SmC	94	−0.3		SmC → Cr	68	−37.8
	SmC → Cr	74	−6.8				
	Cr → Cr''	67	−19.6				
$D_{1,1}$(10/16)	Cr → Cr'	60[d]		**$D_{1,1}$(10/18)**	Cr → Cr'	53[d]	
	Cr' → Cr''	75	49.3[c]		Cr' → Cr''	78	50.0[c]
	Cr'' → SmC	81			Cr'' → SmC	81	
	SmC → I	98	1.2		SmC → I	97	1.5
	I → SmC	88	−0.6		I → SmC	92	−1.0
	SmC → Cr	63	−26.4[c]		SmC → Cr	57	−27.3
	Cr → Cr'	57					
$D_{1,1}$(12/14)	Cr → Cr'	74	7.2	**$D_{1,1}$(12/16)**	Cr → Cr'	64	6.5
	Cr' → Cr''	83	56.3[c]		Cr' → Cr''	78	50.5[c]
	Cr'' → SmC	93			Cr'' → SmC	89	
	SmC → I	113	2.9		SmC → I	119	3.7
	I → SmC	108	−1.4		I → SmC	115	−5.1
	SmC → Cr	68	−29.0		SmC → Cr	69	−9.8
	Cr → Cr'	63	−2.1		Cr → Cr'	60	−8.8
$D_{1,1}$(12/18)	Cr → Cr'	74	21.3	**$D_{1,1}$(14/16)**	Cr → Cr'	65	13.1
	Cr' → Cr''	81	45.7[c]		Cr' → Cr''	87	12.6
	Cr'' → SmC	86			Cr'' → SmC	97	42.2
	SmC → I	118[d]			SmC → I	118	3.2
	I → SmC	114	−4.4		I → SmC	111	−1.9
	SmC → Cr	79	−24.7		SmC → Cr	76	−39.6
	Cr → Cr'	74	−15.2				
$D_{1,1}$(14/18)	Cr → Cr'	83[d]		**$D_{1,1}$(16/18)**	Cr → Cr'	87	15.6
	Cr' → SmC	94	43.9		Cr' → Cr''	93	61.0[c]
	SmC → I	113	4.4		Cr'' → SmC	100	
	I → SmC	104	−2.1		SmC → I	107[d]	
	SmC → Cr	83	−22.4		I → SmC	96	−1.0
	Cr → Cr'	75	−8.2		SmC → Cr	79	−57.8

[a] Cr = fase sólida, SmC = mesofase esméctica C,N = mesofase nemática, I = líquido isotrópico. [b] Temperatura del onset DSC.
[c] Procesos solapados. [d] Temperatura determinada por MOP

En cuanto a las variaciones en los resultados determinadas por la longitud de las cadenas alquílicas, *n* y *m*, se establece que, en términos generales su modificación, influye en la estabilidad de la fase cristalina, lo que se refleja en las temperaturas de fusión, que oscilan en un intervalo de entre 81 y 105 ºC.

Para determinar los factores que conducen a dichas variaciones se ha realizado el análisis del comportamiento térmico de las β-dicetonas agrupando éstas en cuatro familias, para cada una de las cuales se mantiene un valor fijo de *m* 12, 14, 16 ó 18), mientras que *n* es variable (4 – 18).

Dentro de cada familia, en base a la longitud global, L = *m* + *n*, se han observado dos tendencias en las temperaturas de fusión: la primera para los derivados con $n \leq 10$ (**I**) y la segunda para aquéllos con $n \geq 10$ (**II**). Mientras que la primera tendencia es común en todas las familias, la segunda es opuesta para la serie de *m* = 12 en relación a las tres restantes, como se detalla a continuación.

La figura 3.18 incluye la representación de las temperaturas de fusión para las series $\mathbf{D_{1,1}(\boldsymbol{n}/12)}$ y $\mathbf{D_{1,1}(\boldsymbol{n}/18)}$ como ejemplos representativos.

Así, en el caso de los compuestos $\mathbf{D_{1,1}(\boldsymbol{n}/14)}$, $\mathbf{D_{1,1}(\boldsymbol{n}/16)}$ y $\mathbf{D_{1,1}(\boldsymbol{n}/18)}$ con $n \geq 10$, las temperaturas de fusión disminuyen al aumentar la asimetría $|\ m - n\ |$, por lo que dentro de cada subserie los mejores resultados se obtienen para aquéllos con la longitud más corta, $\mathbf{D_{1,1}(10/14)}$, $\mathbf{D_{1,1}(10/16)}$ y $\mathbf{D_{1,1}(10/18)}$, (figura 3.18a).

En la familia $\mathbf{D_{1,1}(\boldsymbol{n}/12)}$ con $n \geq 10$, se observa, de nuevo, un descenso del punto de fusión al aumentar la asimetría, que, sin embargo, en este caso, implica un incremento de la longitud global, dando lugar a la temperatura de fusión para el compuesto más largo, $\mathbf{D_{1,1}(18/12)}$ (figura 3.18b).

Por otra parte, los compuestos de menor longitud de las cuatro familias ($n \leq 10$), mostraron temperaturas de fusión que disminuyen al aumentar la longitud molecular global, lo que en estos casos coincide, por el contrario, con el descenso de la asimetría. Por tanto, las temperaturas de fusión más bajas se logran para los compuestos con *n* = 10 para cualquiera de las series, $\mathbf{D_{1,1}(10/12)}$, $\mathbf{D_{1,1}(10/14)}$, $\mathbf{D_{1,1}(10/16)}$ y $\mathbf{D_{1,1}(10/18)}$.

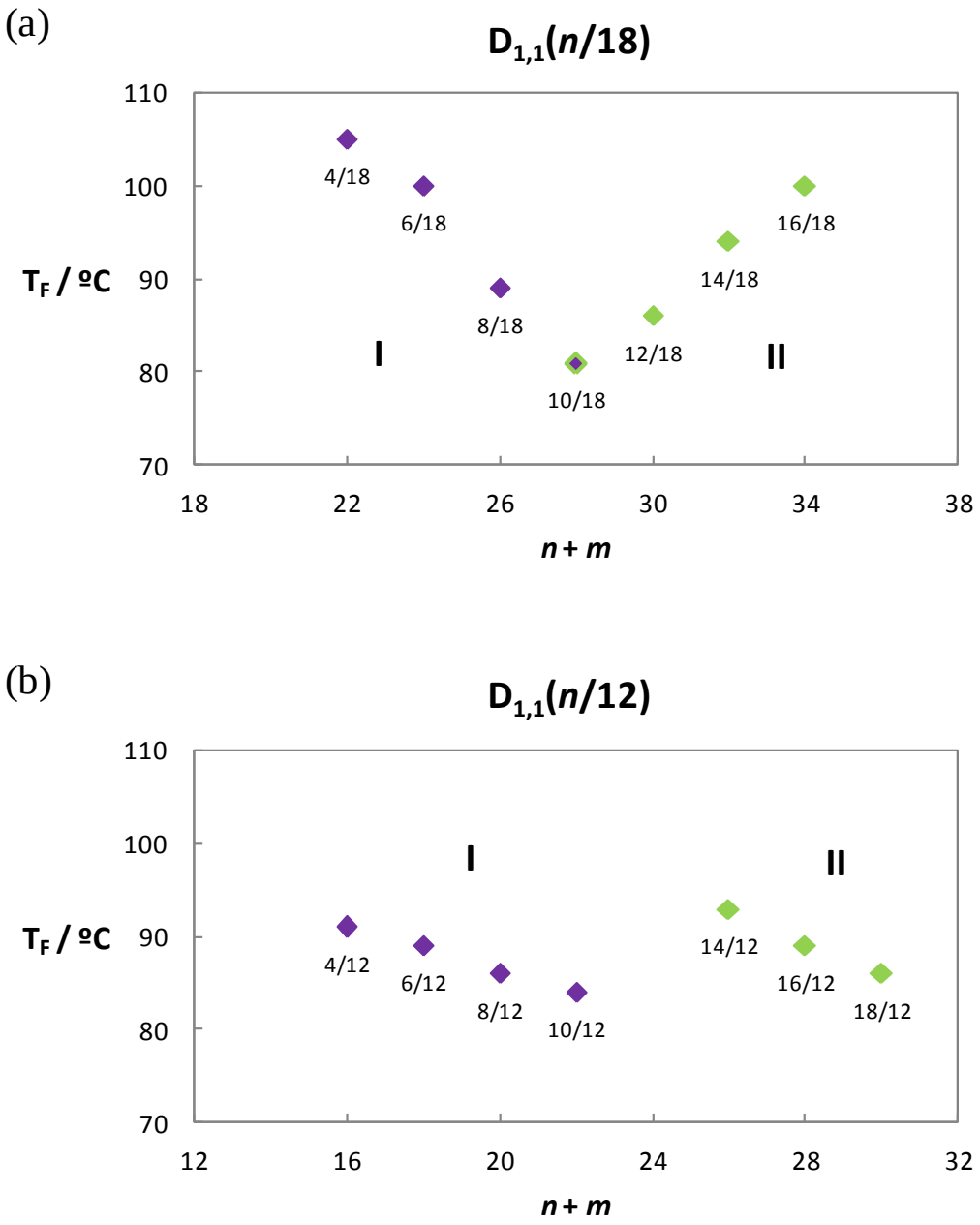


Figura 3.18 Temperaturas de fusión de los compuestos de las familias **$D_{1,1}$(*n*/18)** (**a**) y **$D_{1,1}$(*n*/12)** (**b**) en función de la longitud molecular global representada por L = *m* + *n*.

En la tabla 3.10 se recopilan gráficamente estos resultados, que evidencian la necesidad de alcanzar un compromiso entre la longitud molecular y la asimetría para lograr las menores temperaturas de fusión.

Tabla 3.10 Influencia de la longitud y la asimetría en las temperaturas de fusión de los ligandos $\mathbf{D_{1,1}(n/m)}$.

$\mathbf{D_{1,1}(n/12)}$	(4/12) **91**	(6/12) **89**	(8/12) **86**	(10/12) **84**	(14/12) **93**	(16/12) **89**	(18/12) **86**
$\mathbf{D_{1,1}(n/14)}$	(4/14) **95**	(6/14) **94**	(8/14) **93**	(10/14) **92**	(12/14) **93**	(16/14) **97**	(18/14) **94**
$\mathbf{D_{1,1}(n/16)}$	(4/16) **99**	(6/16) **99**	(8/16) **96**	(10/16) **81**	(12/16) **89**	(14/16) **97**	(18/16) **100**
$\mathbf{D_{1,1}(n/18)}$	(4/18) **105**	(6/18) **100**	(8/18) **89**	(10/18) **81**	(12/18) **86**	(14/18) **94**	(16/18) **100**

Longitud molecular →

Asimetría $|m - n|$ →

Temperatura de fusión (ºC) →

Como **resultado general** del estudio térmico de las especies de tipo β-dicetona asimétrica mente sustituidas se destacan los siguientes aspectos.

– A efectos de lograr rebajar las temperaturas de fusión, la asimetría fue el factor determinante en los compuestos más largos ($n > 10$), mientras que, por el contrario, en las especies más cortas ($n \leq 10$), es más relevante alcanzar una longitud suficiente aunque esto implique un menor grado de asimetría.

– Las variaciones de las temperaturas de *clearing*, siguen, en general, tendencias similares, si bien éstas fueron menos notables, y, consecuentemente, los intervalos de existencia de las mesofases están prácticamente determinados por la temperatura de fusión.

– En base a los resultados expuestos, se puede establecer que el compuesto $\mathbf{D_{1,1}(10/12)}$, presenta las mejores propiedades mesomórficas, en acuerdo con su polimorfismo líquido-cristalino, sus temperaturas de transición a las mesofases SmC y N de 84 y 116 ºC, respectivamente y su temperatura de *clearing* de 118 ºC.

Estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable

Se han efectuado experimentos de difracción de rayos-X a temperatura variable y ángulos bajos para algunos ejemplos seleccionados, los cuales confirmaron la asignación de las mesofases previamente establecidas por MOP. Los resultados del mismo se resumen en la tabla 3.11.

Tabla 3.11 Estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable para compuestos representativos del tipo $\mathbf{D_{1,1}(n/m)}$.

Compuesto	Fase	T (ºC)	2θ (º)	*d* (Å)	[*hkl*]	Parámetro de red	Longitud estimada[a]
$\mathbf{D_{1,1}(4/18)}$	SmC	85 (enfriamiento)	2.4	36.6	001	*l* = 36.6 Å	*L* = 38.7 Å
			4.7	18.7	002		
			7.1	12.5	003		
			18.3	4.9	–		
$\mathbf{D_{1,1}(8/14)}$	SmC	100 (enfriamiento)	2.4	36.8	001	*l* = 36.8 Å	*L* = 38.7 Å
			4.7	18.7	002		
			18.3	4.9	–		
$\mathbf{D_{1,1}(10/12)}$	SmC	85 (enfriamiento)	2.7	32.2	001	*l* = 32.2 Å	*L* = 38.7 Å
			5.5	16.2	002		
			18.6	4.8	–		
	N	115 (enfriamiento)	3.7	24.1	–		
			18.5	4.8	–		
$\mathbf{D_{1,1}(8/16)}$	SmC	100 (calentamiento)	2.4	37.1	001	*l* = 37.1 Å	*L* = 41.2 Å
			4.5	17.1	002		
			19.7	4.6	–		
$\mathbf{D_{1,1}(10/16)}$	SmC	70 (enfriamiento)	2.3	38.7	001	*l* = 38.7 Å	*L* = 43.7 Å
			4.6	19.2	002		
			19.5	4.6	–		
$\mathbf{D_{1,1}(10/18)}$	SmC	70 (enfriamiento)	2.2	40.1	001	*l* = 40.1 Å	*L* = 46.2 Å
			4.6	19.4	002		
			19.8	4.5	–		
$\mathbf{D_{1,1}(14/16)}$	SmC	90 (enfriamiento)	2.2	40.5	001	*l* = 40.5 Å	*L* = 48.7 Å
			4.2	20.9	002		
			18.2	4.9	–		

[a] A partir de los datos del compuesto $D_{1,1}(4/4)$ relacionado (referencia 36).

Los difractogramas registrados a temperaturas a las que existe la mesofase SmC presentan varios máximos agudos en la región de ángulos bajos (figura 3.19). Los picos son asignados a las reflexiones (001) y (002) o (001), (002) y (003), consistentes con la existencia de una fase lamelar, dada su relación de espaciados recíprocos de 1:2 ó 1:2:3. Así mismo, el halo difuso debido al movimiento fluido de las cadenas alquílicas puede observarse en la región de ángulos medios de los difractogramas.

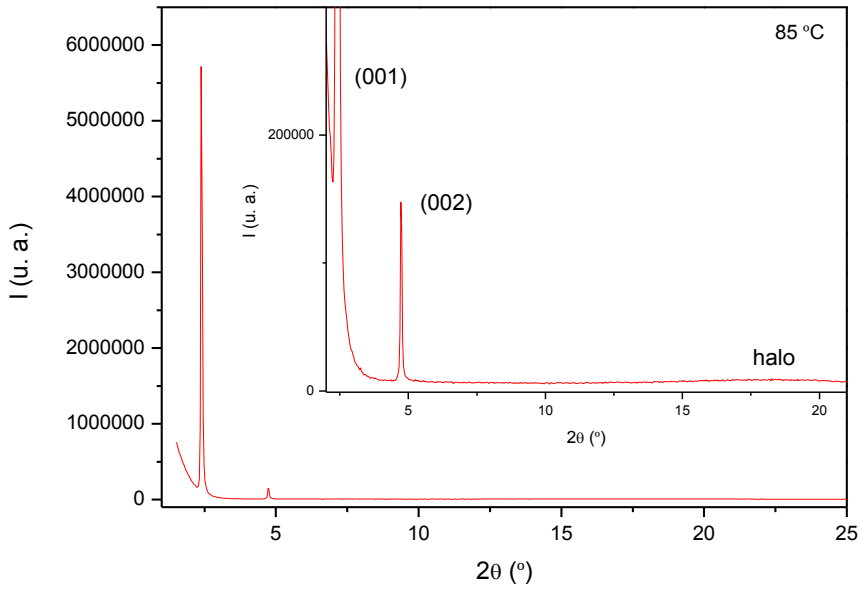


Figura 3.19 Difractograma de la especie **$D_{1,1}$(10/12)** a 85 ºC en el enfriamiento correspondiente a una fase SmC. En el recuadro se representa una ampliación para poder observar el halo ancho en la región de ángulos medios.

Para todos los compuestos, el espaciado interlaminar, *l*, es inferior a su correspondiente longitud molecular en conformación totalmente extendida, *L*, deducida por extrapolación de la encontrada para el compuesto $D_{1,1}$(4/4) a partir de su estructura cristalina. [36] Este hecho sugiere que en la mesofase, las moléculas se deben encontrar inclinadas respecto a los planos de las capas, en acuerdo con su asignación como fase SmC, si bien podría ocurrir también que las cadenas alifáticas no estuvieran completamente extendidas, aunque este hecho parece menos probable.

La diferencia en los espaciados interlaminares de los compuestos **$D_{1,1}$(4/18)**, **$D_{1,1}$(8/14) y $D_{1,1}$(10/12)**, todos ellos con la misma longitud molecular, puede explicarse en base a un diferente grado de interpenetración. Así, asumiendo que el ángulo *tilt* es idéntico, el menor espaciado del compuesto **$D_{1,1}$(10/12)** indica una mayor interpenetración de las cadenas alquílicas, lo que apoyaría el mayor intervalo de estabilidad de la mesofase del mencionado derivado.

Por otra parte, el patrón de difracción del compuesto **$D_{1,1}$(10/12)** registrado a las temperaturas de probada existencia de la mesofase N (figura 3.20) muestra dos máximos de difracción anchos, en las regiones de ángulos bajos y medios respectivamente, de acuerdo con la orientación unidireccional propia del ordenamiento nemático.[40]

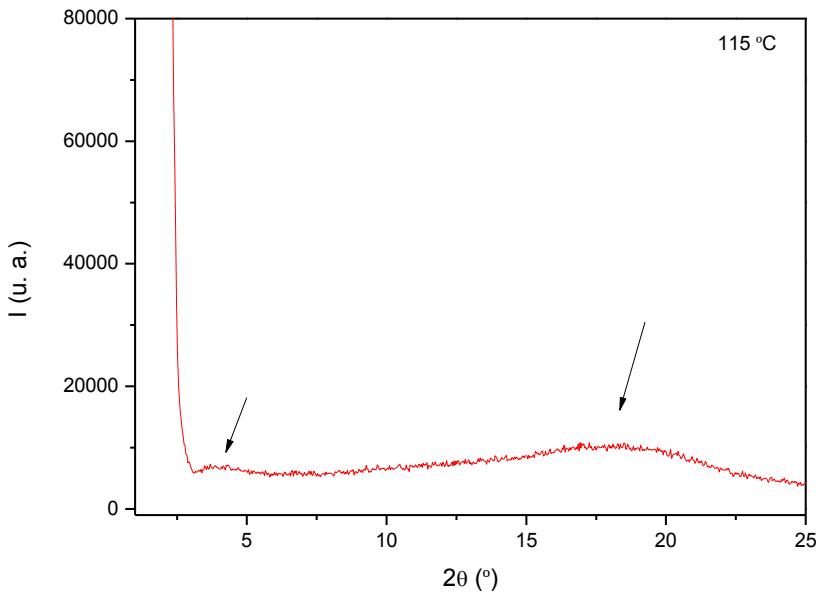


Figura 3.20 Difractograma de **$D_{1,1}$(10/12)** a 115 ºC en el enfriamiento, correspondiente a una fase N.

3.3.2 Complejos de difluoruro de boro del tipo $[BF_2(OO^{R(n),R(m)})]$, $[BF_2]_{1,1}(n/m)$

Estudio térmico

La observación por MOP de los complejos reveló la existencia de una mesofase enantiotrópica a temperaturas muy cercanas a las de *clearing*, a excepción de aquéllos que presentan el grupo metoxi en uno de los sustituyentes aromáticos del ligando, que no fueron mesomórficos.

En todos los casos, a la velocidad habitual de calentamiento o enfriamiento de 10 ºC/min, se observaron prácticamente a la misma temperatura la fase sólida, la mesofase y el líquido isotrópico. En consecuencia, para poder identificar la naturaleza de la mesofase, fue preciso un cuidadoso control de la temperatura, calentando o enfriando en etapas con variaciones de 0.1 ºC y manteniendo la temperatura constante durante varios minutos en cada una de ellas. De esta forma, se pudo lograr observar la mesofase sin la presencia de cristales y evitando el solapamiento con la del líquido isotrópico. La mesofase fue identificada como B_1 de acuerdo con su textura y los resultados obtenidos a partir del estudio de rayos-X de ángulos bajos que se detallarán más adelante.

Las temperaturas de fusión para los compuestos estudiados se encuentran en un rango similar al de compuestos orgánicos encontrados en la literatura que exhiben mesofases *bent-core* del tipo B_1.[41-45]

La fase B_1, también conocida como Col_r (columnar rectangular), es una de las llamadas fases *bent-core*, formadas por mesógenos de tipo banana. Esta fase exhibe una estructura

fluida, y, generalmente, presenta una textura mosaico, mostrando un crecimiento dendrítico en el enfriamiento.[39] En todos los compuestos aquí estudiados, dicha textura apareció claramente tanto en el calentamiento como en el enfriamiento, en el que se observó además su crecimiento dendrítico a partir del líquido isotrópico (figura 3.21).

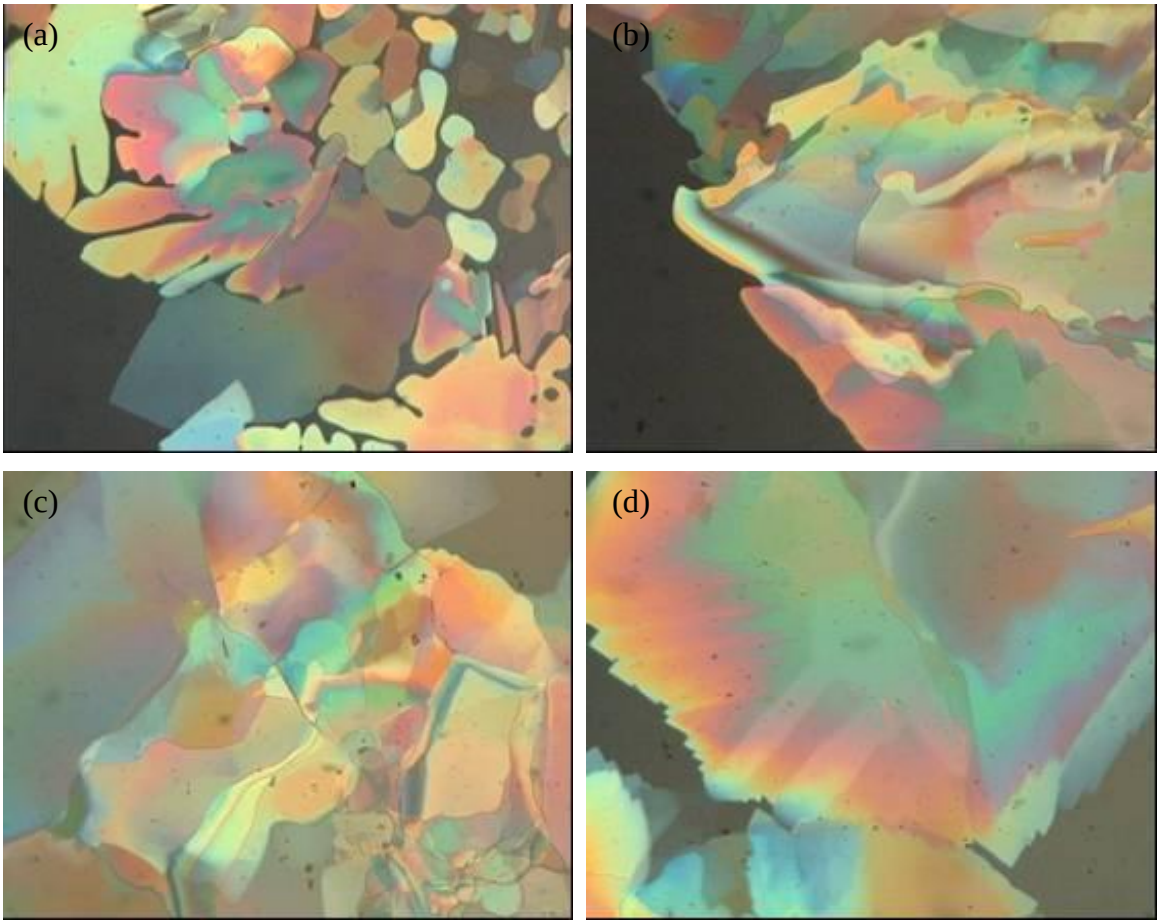


Figura 3.21 Micrografías bajo luz polarizada mostrando la fase mesofase B_1 en el enfriamiento de los compuestos **$[BF_2]_{1,1}$(10/12)** a 145.6 ºC (**a**) y (**b**) y **$[BF_2]_{1,1}$(8/14)** a 140.5 ºC (**c**) y (**d**).

Los termogramas de DSC mostraron, en el calentamiento, además de un primer pico endotérmico debido a una transición de fase sólido-sólido, un pico ancho correspondiente a los procesos solapados de fusión y *clearing*. En el enfriamiento se muestran dos picos exotérmicos relacionados a los procesos inversos. El primer pico es ancho y se asocia con el crecimiento de la mesofase y su cristalización, mientras que el segundo se relaciona con una transición de fase sólido-sólido. Todos estos resultados estuvieron en acuerdo con lo observado bajo el microscopio de luz polarizada.

En la tabla 3.12 se recopilan los datos térmicos obtenidos para todos los complejos.

Tabla 3.12 (a) Transiciones de fase para los complejos [**BF$_2$]$_{1,1}$(*n*/*m*)** determinadas por DSC y MOP.

Compuesto	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}	Compuesto	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}
[BF$_2$]$_{1,1}$(1/12)	Cr → Cr'	132	10.7	**[BF$_2$]$_{1,1}$(1/14)**	Cr → Cr'	104	15.8
	Cr' → I	154	29.4		Cr' → I	155	30.4
	I → Cr	149	−29.7		I → Cr	150	−30.5
	Cr → Cr'	134	−6.6		Cr → Cr'	107	−10.4
[BF$_2$]$_{1,1}$(1/16)	Cr → Cr'	107	9.9	**[BF$_2$]$_{1,1}$(1/18)**	Cr → Cr'	107	17.2
	Cr' → I	154	28.4		Cr' → I	153	28.1
	I → Cr	149	−29.6		I → Cr	148	−30.1
	Cr → Cr'	111	−4.6		Cr → Cr'	96	−12.7
[BF$_2$]$_{1,1}$(4/12)	Cr → Cr'	109	10.6	**[BF$_2$]$_{1,1}$(4/14)**	Cr → Cr'	102	4.6
	Cr' → B$_1$	132	22.9[c]		Cr' → B$_1$	131	24.3[c]
	B$_1$ → I				B$_1$ → I		
	I → B$_1$	132	−22.2[c]		I → B$_1$	128	−21.4[c]
	B$_1$ → Cr				B$_1$ → Cr		
[BF$_2$]$_{1,1}$(4/16)	Cr → Cr'	45	8.5	**[BF$_2$]$_{1,1}$(4/18)**	Cr → Cr'	98	58.3
	Cr' → Cr''	86	11.7		Cr' → Cr''	110	2.7
	Cr'' → B$_1$	120	25.1		Cr'' → B$_1$	133	26.7[c]
	B$_1$ → I	130	12.2		B$_1$ → I		
	I → B$_1$	128	−18.9[c]		I → B$_1$	122	−21.6[c]
	B$_1$ → Cr				B$_1$ → Cr		
	Cr → Cr'	109	−3.4		Cr → Cr'	109	−4.0
[BF$_2$]$_{1,1}$(6/12)	Cr → Cr'	84	18.3	**[BF$_2$]$_{1,1}$(6/14)**	Cr → Cr'	49	1.2
	Cr' → Cr''	108	19.5		Cr' → Cr''	80	24.2
	Cr'' → B$_1$	138	20.6[c]		Cr'' → B$_1$	136	22.2[c]
	B$_1$ → I				B$_1$ → I		
	I → B$_1$	138	−20.3[c]		I → B$_1$	136	−22.0[c]
	B$_1$ → Cr				B$_1$ → Cr		
	Cr → Cr'	65	−7.6		Cr → Cr'	59	−13.0
[BF$_2$]$_{1,1}$(6/16)	Cr → Cr'	100	26.6	**[BF$_2$]$_{1,1}$(6/18)**	Cr → Cr'	79	21.4
	Cr' → B$_1$	132	23.5[c]		Cr' → Cr''	108	34.9
	B$_1$ → I				Cr'' → B$_1$	128	13.0[c]
	I → B$_1$	133	−22.2[c]		B$_1$ → I		
	B$_1$ → Cr				I → B$_1$	128	−17.3[c]
	Cr → Cr'	52	−5.3		B$_1$ → Cr		
					Cr → Cr'	52	−14.0
[BF$_2$]$_{1,1}$(8/12)	Cr → Cr'	118	11.3	**[BF$_2$]$_{1,1}$(8/14)**	Cr → Cr'	109	14.0
	Cr' → B$_1$	142	21.8[c]		Cr' → B$_1$	139	24.2[c]
	B$_1$ → I				B$_1$ → I		
	I → B$_1$	142	−23.6[c]		I → B$_1$	139	−24.3[c]
	B$_1$ → Cr				B$_1$ → Cr		
	Cr → Cr'	109	−3.0		Cr → Cr'	70	−6.7

[a] Cr = fase sólida, B$_1$ = mesofase B$_1$, I = líquido isotrópico. [b] Temperatura del onset DSC. [c] Procesos solapados.

Tabla 3.12 (b) Transiciones de fase para los complejos [**BF_2]$_{1,1}$(*n*/*m*)** determinadas por DSC y MOP.

Compuesto	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}	Compuesto	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}
[BF_2]$_{1,1}$(8/16)	Cr → Cr'	112	24.1	**[BF_2]$_{1,1}$(8/18)**	Cr → Cr'	116	29.7
	Cr' → B_1 B_1 → I	135	22.4[c]		Cr' → B_1 B_1 → I	134	21.1[c]
	I → B_1 B_1 → Cr	135	−24.3[c]		I → B_1 B_1 → Cr	133	−22.4[c]
	Cr → Cr'	79	−2.8		Cr → Cr'	68	−5.6
[BF_2]$_{1,1}$(10/12)	Cr → Cr'	115	18.6	**[BF_2]$_{1,1}$(10/14)**	Cr → Cr'	114	17.0
	Cr' → B_1 B_1 → I	143	27.4[c]		Cr' → B_1 B_1 → I	141	26.7[c]
	I → B_1 B_1 → Cr	142	−26.5[c]		I → B_1 B_1 → Cr	140	−27.1[c]
	Cr → Cr'	87	−16.0		Cr → Cr'	78	−6.8
	Cr → Cr''	75	−4.4		Cr → Cr''	66	−18.7
[BF_2]$_{1,1}$(10/16)	Cr → Cr'	118	23.7	**[BF_2]$_{1,1}$(10/18)**	Cr → Cr'	118	28.8
	Cr' → B_1 B_1 → I	138	27.7[c]		Cr' → B_1 B_1 → I	136	24.5[c]
	I → B_1 B_1 → Cr	137	−27.0[c]		I → B_1 B_1 → Cr	135	−24.7[c]
	Cr → Cr'	82	−9.3		Cr → Cr'	78	−8.7
	Cr → Cr''	60	−11.0		Cr → Cr''	60	−8.8
[BF_2]$_{1,1}$(12/14)	Cr → Cr'	128	22.0	**[BF_2]$_{1,1}$(12/16)**	Cr → Cr'	120	31.9
	Cr' → B_1 B_1 → I	139	28.4[c]		Cr' → B_1 B_1 → I	138	26.7[c]
	I → B_1 B_1 → Cr	138	−28.3[c]		I → B_1 B_1 → Cr	137	−26.9[c]
	Cr → Cr'	96	−22.1		Cr → Cr'	88	−27.2
[BF_2]$_{1,1}$(12/18)	Cr → Cr'	119	28.1	**[BF_2]$_{1,1}$(14/16)**	Cr → Cr'	118	31.6
	Cr' → B_1 B_1 → I	133	20.4[c]		Cr' → B_1 B_1 → I	139	29.7[c]
	I → B_1 B_1 → Cr	134	−24.2[c]		I → B_1 B_1 → Cr	138	−29.6[c]
	Cr → Cr'	90	−33.1		Cr → Cr'	112	−33.1
[BF_2]$_{1,1}$(14/18)	Cr → Cr'	128	36.1	**[BF_2]$_{1,1}$(16/18)**	Cr → Cr'	118	40.1
	Cr' → B_1 B_1 → I	137	31.4[c]		Cr' → B_1 B_1 → I	137	20.4[c]
	I → B_1 B_1 → Cr	136	−30.2[c]		I → B_1 B_1 → Cr	135	−28.4[c]
	Cr → Cr'	105	−36.4		Cr → Cr'	120	−42.3

[a] Cr = fase sólida, B_1 = mesofase B_1, I = líquido isotrópico. [b] Temperatura del onset DSC. [c] Procesos solapados.

En la figura 3.22 se muestran los termogramas de dos de los compuestos, **$[BF_2]_{1,1}$(8/16)** y **$[BF_2]_{1,1}$(12/16)**, recogidos a modo de ejemplos representativos, en los que se puede observar el paralelismo de su comportamiento.

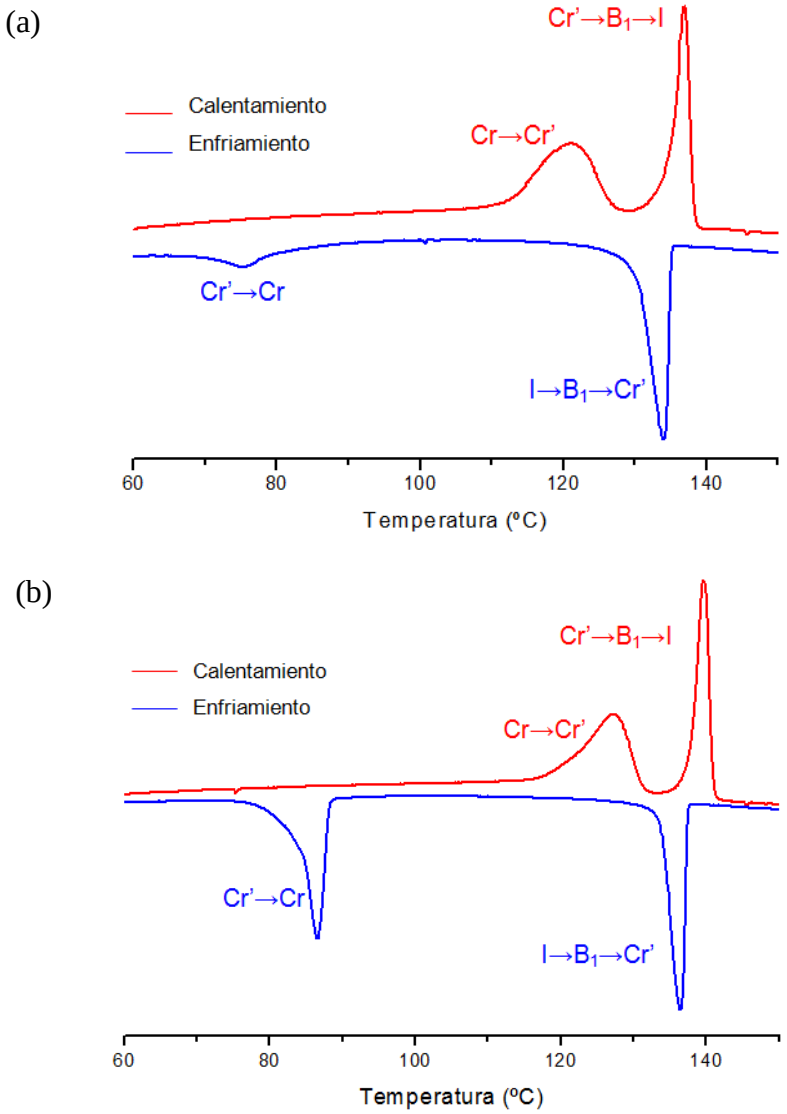


Figura 3.22 Termogramas de DSC de los compuestos **$[BF_2]_{1,1}$(8/16)** (**a**) y **$[BF_2]_{1,1}$(12/16)** (**b**).

Al comparar las temperaturas de transición de fase de los distintos compuestos agrupados en cuatro familias en las que en cada una se mantiene constante la longitud alquílica de una de las cadenas (m = 12, 14, 16 ó 18, respectivamente), mientras se varía el número de átomos de carbono de la otra (n = 4 – 18) se puede deducir que **un aumento de la asimetría** en la sustitución conduce al **descenso** de las **temperaturas** de **fusión** y ***clearing*** (figura 3.23). A diferencia del efecto producido en las temperaturas de fusión por la longitud molecular en los ligandos de cadenas cortas (figura 3.18), en los complejos, la asimetría es el único factor influyente, lo que se considera debido a la diferente naturaleza calamítica y *bent-shaped* de ligandos y complejos, respectivamente.

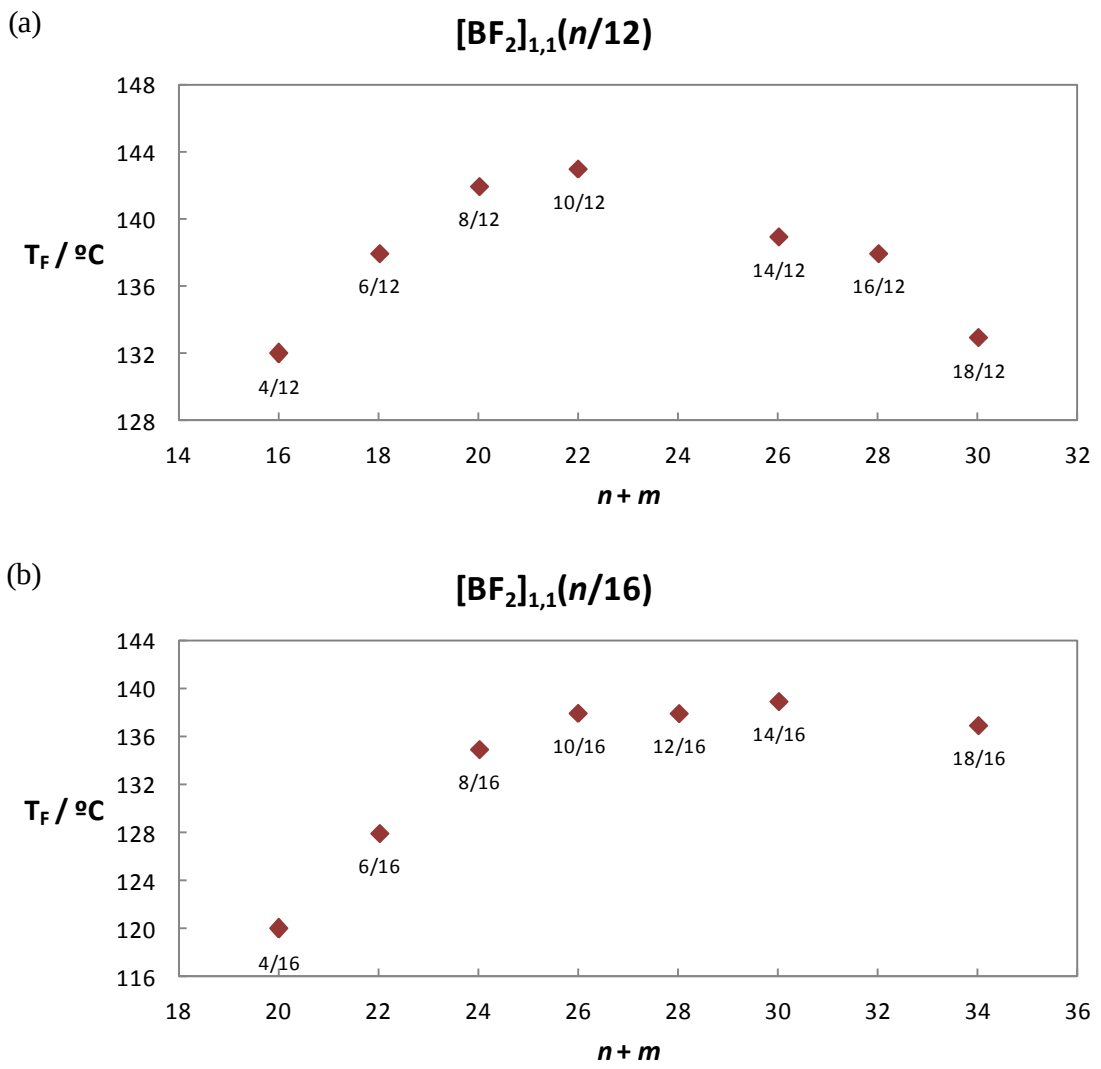


Figura 3.23 Temperaturas de fusión de los compuestos de las familias **[BF$_2$]$_{1,1}$(*n*/12)** (**a**) y **[BF$_2$]$_{1,1}$(*n*/16)** (**b**) en función de la longitud molecular global representada por L = *m* + *n*.

Alternativamente, la variación de las temperaturas de transición se puede visualizar también agrupando los compuestos en series que mantienen constante una longitud alquílica corta (*n* = 4, 6, 8, 10), variando la longitud de la otra (*m* = 12, 14, 16, 18) (tabla 3.13).

Así, por ejemplo, tomando la serie **[BF$_2$]$_{1,1}$(4/*m*)**, las temperaturas de fusión descienden desde 132 ºC hasta 120 ºC cuando *m* aumenta desde 12 hasta 16 átomos de carbono, y se observa un descenso similar, desde 138 ºC, 142 ºC y 143 ºC hasta 128 ºC, 134 ºC y 136 ºC, respectivamente, en los compuestos pertenecientes a las series **[BF$_2$]$_{1,1}$(6/*m*)**, **[BF$_2$]$_{1,1}$(8/*m*)** y **[BF$_2$]$_{1,1}$(10/*m*)**.

Tabla 3.13 Influencia de la asimetría en las temperaturas de fusión de los complejos **$[BF_2]_{1,1}(n/m)$**.

	$[BF_2]_{1,1}(4/m)$	$[BF_2]_{1,1}(6/m)$	$[BF_2]_{1,1}(8/m)$	$[BF_2]_{1,1}(10/m)$
$[BF_2]_{1,1}(n/12)$	(4/12) **132**	(6/12) **138**	(8/12) **142**	(10/12) **143**
$[BF_2]_{1,1}(n/14)$	(4/14) **131**	(6/14) **136**	(8/14) **139**	(10/14) **141**
$[BF_2]_{1,1}(n/16)$	(4/16) **120**	(6/16) **132**	(8/16) **135**	(10/16) **138**
$[BF_2]_{1,1}(n/18)$	(4/18) **133**	(6/18) **128**	(8/18) **134**	(10/18) **136**

Asimetría $|m - n|$ →

Temperatura de fusión (ºC) →

Es importante indicar que, ya que la temperatura de *clearing* (determinada por MOP) fue sólo aproximadamente 2 – 3 ºC superior a la de fusión en todos los casos, el intervalo de existencia de las mesofases permaneció prácticamente constante y, por tanto, no parece estar influido ni por la longitud ni por la asimetría molecular.

Se puede concluir que **la asimetría molecular** en estas especies de forma banana no sólo ha sido un factor determinante para lograr **inducir mesomorfismo**, dado que los complejos análogos con ligandos simétricos no resultaron ser materiales líquido-cristalinos, sino que también es un factor relevante a la hora de **modular** las **propiedades mesomórficas** de las nuevas especies.

Estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable

Para poder establecer una identificación completa de la mesofase, se llevaron a cabo experimentos de difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable sobre algunos complejos representativos. Los resultados de este estudio se incluyen en la tabla 3.14.

Tabla 3.14 Estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable para compuestos representativos del tipo **$[BF_2]_{1,1}$(*n*/*m*)**.

Compuesto	Fase	T (ºC)	2θ (º)	*d* (Å)	[*hkl*]	Parámetros de red
$[BF_2]_{1,1}$(4/12)	B_1	129 (enfriamiento)	4.6	19.1	101	*a* = 22.4 Å
			4.8	18.3	002	*c* = 36.6 Å
			9.3	9.5	202	
			18.8	4.7	–	
$[BF_2]_{1,1}$(4/18)	B_1	133 (calentamiento)	3.5	25.1	101	*a* = 31.1 Å
			4.2	21.3	002	*c* = 42.5 Å
			18.6	4.8	–	

Debido al estrecho rango de existencia de la mesofase, se recogieron difractogramas en varias etapas a diferentes temperaturas cercanas al proceso de aclaramiento, manteniendo cada una de ellas constante durante varios minutos en cada etapa, de igual forma que se había efectuado en las observaciones por MOP. En cada una se registraron varios difractogramas tras periodos de tiempo de 5 minutos. Así, mediante este control preciso de la temperatura, se pudieron obtener resultados que permitieron establecer la existencia de la mesofase B_1.

En ambos casos se observaron dos o tres reflexiones en la región de ángulos bajos indexadas como (101), (002) y (202), lo cual es indicativo de una disposición columnar rectangular (figura 3.24, correspondiente a la especie **$[BF_2]_{1,1}$(4/12)**). La intensidad del segundo pico es mucho mayor que la del primero, característica de este tipo de mesofases.[43]

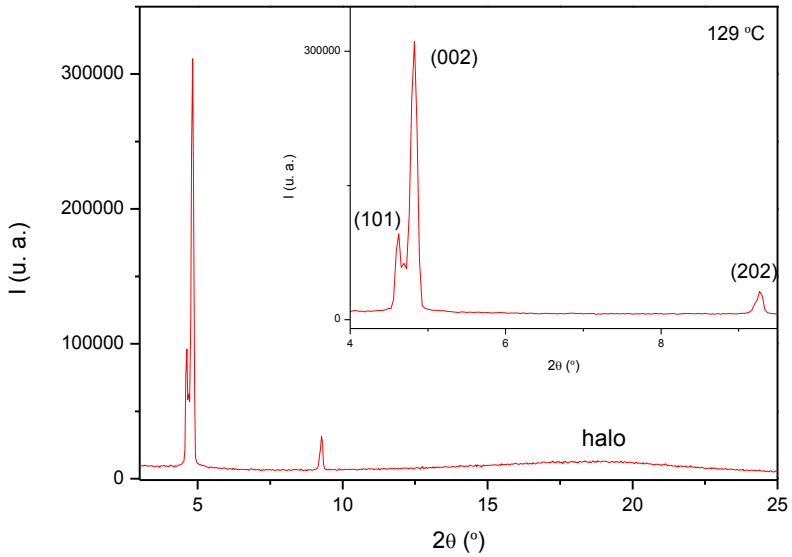


Figura 3.24 Difractograma de **$[BF_2]_{1,1}$(4/12)** a 129 ºC en el enfriamiento. En el recuadro se representa una ampliación de la zona de ángulos bajos.

De nuevo se observa también el halo ancho que aparece en la región de ángulos medios, relacionado con el movimiento fluido de las cadenas alifáticas en el estado cristal líquido.

Cabe recordar en este punto la estructura cristalina del compuesto análogo **$[BF_2]_{1,1}$(8/8)**, que evidenció la geometría en forma de banana, y que exhibía una distribución columnar y laminar en su empaquetamiento cristalino. Dentro de cada lámina existen columnas de moléculas con la misma orientación, opuesta a la de las moléculas de la lámina vecina, en la que, además éstas están ligeramente desplazadas.

La estructura del sólido guarda, por tanto, una estrecha relación con la característica de los mesofases de tipo B_1, en la que el orden de las moléculas es columnar rectangular (figura 3.25).

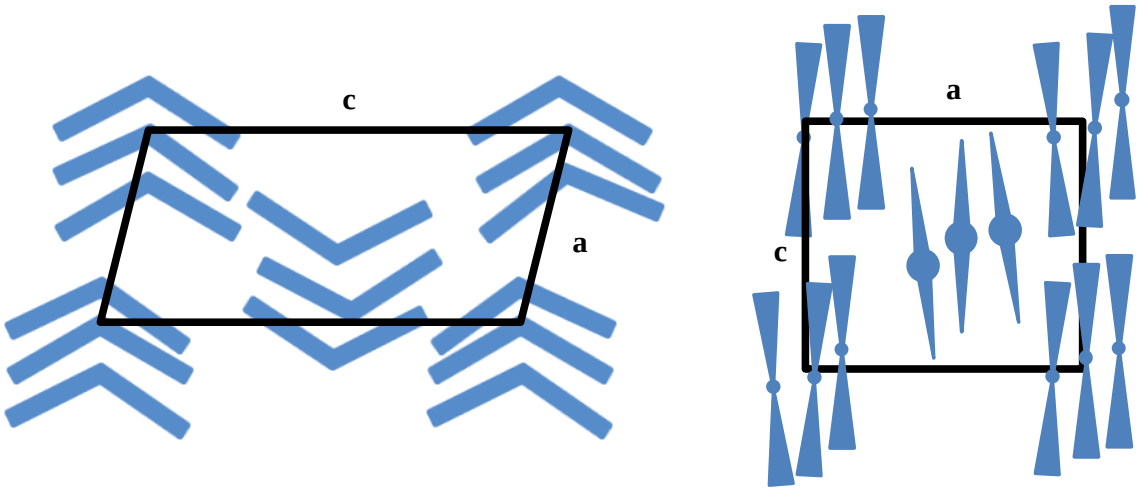


Figura 3.25 Representación esquemática de la mesofase B_1.

Sin embargo, como ya se ha probado, este orden sólo se ha alcanzado cuando existe una diferente longitud de las cadenas alifáticas de los dos sustituyentes de los ligandos. Es posible, por tanto, sugerir que, con estas características se lograría minimizar el impedimento estérico que se produciría con cadenas extensas de igual longitud, hecho tal vez responsable de la ausencia de mesomorfismo. Así, en nuestro caso se podría favorecer el orden columnar rectangular en el estado líquido-cristalino al estar las moléculas más próximas entre sí (figura 3.26).

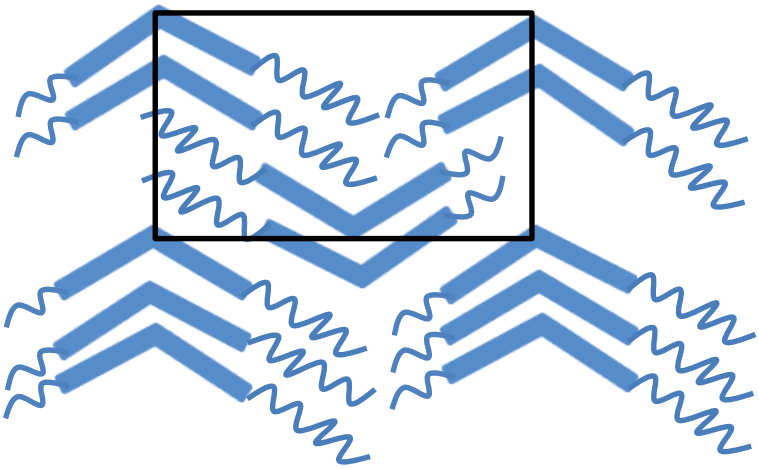


Figura 3.26 Estructura sugerida para la mesofase B_1 de los complejos de tipo **$[BF_2]_{1,1}$(*n*/*m*)**

Por otra parte, la resolución de la estructura cristalina del complejo **$[BF_2]_{1,1}$(1/16)** había revelado la carencia de una geometría banana en la molécula, y también de una forma calamítica, dada la disposición de la cadena alifática fuera del plano del *core* molecular. A pesar de que el empaquetamiento cristalino presentó una estructura de doble capa con un alto grado de interpenetración de las cadenas alquílicas, la geometría parece ser un factor negativo para la consecución de mesomorfismo en los derivados de la serie **$[BF_2]_{1,1}$(1/*m*)**, como así ha sido determinado.

Finalmente, mencionar que el desarrollo de mesógenos con forma banana constituye un campo en expansión debido a las aplicaciones de estos materiales en óptica no lineal o como cristales líquidos ferroeléctricos.[41-45]

Considerando que las moléculas hasta ahora descritas en la literatura con dicha forma son especies orgánicas, el haber conseguido mesofases B_1 en moléculas con un *core* central constituido por un complejo constituye un hito y abre nuevas posibilidades de investigación en el ámbito de los cristales líquidos *bent-core*.

3.4 Estudio fotofísico de los complejos de difluoruro de boro del tipo $[BF_2(OO^{R(n),R(m)})]$, $[BF_2]_{1,1}$(*n*/*m*)

Se han estudiado las propiedades fotoluminiscentes de compuestos del tipo **$[BF_2]_{1,1}$(*n*/*m*)** en disolución y en estado sólido. Como ejemplos representativos se han seleccionado las especies **$[BF_2]_{1,1}$(4/16)** y **$[BF_2]_{1,1}$(8/16)**, con mayor asimetría en la sustitución, y los derivados **$[BF_2]_{1,1}$(12/14)**, **$[BF_2]_{1,1}$(12/16)** y **$[BF_2]_{1,1}$(12/18)**, de menor asimetría pero mayor longitud molecular global. Los resultados de ambas series se dirigen a evaluar la influencia de estos factores en las propiedades emisivas.

Los datos obtenidos en el estudio fotofísico de los complejos representativos indicados a temperatura ambiente se recoge en la tabla 3.15, en la que puede observarse la similitud de los mismos.

Tabla 3.15 Caracterización fotofísica de complejos representativos del tipo **$[BF_2]_{1,1}$(*n*/*m*)** en estado sólido y en disolución de diclorometano.

Compuesto[a]	$\lambda_{abs}^{max,\,b}$ / nm	Log ε[c]	$\lambda_{em}^{disol,b}$ / nm	Δλ[d] / nm	Φ_F[e]	$\lambda_{em}^{solido,\,b}$
$[BF_2]_{1,1}$(4/16)	412	4.89	439	27	0.95	474
$[BF_2]_{1,1}$(8/16)	412	4.73	438	26	0.92	488
$[BF_2]_{1,1}$(12/14)	414	4.63	440	26	0.95	484
$[BF_2]_{1,1}$(12/16)	412	4.83	437	25	0.95	486
$[BF_2]_{1,1}$(12/18)	414	4.75	440	26	0.95	493

[a] Concentración 2×10^{-6} M. [b] Error estimado: ± 1 nm. [c] Coeficiente de absortividad molar en L mol^{-1} cm^{-1} .
[d] Desplazamiento de Stokes. [e] Rendimiento cuántico de fluorescencia determinado usando una solución de antraceno como patrón (Φ_F = 0.27); error estimado: ± 5 %.

Todos los derivados presentan una intensa fotoluminiscencia, que se aprecia incluso a simple vista. En la figura 3.27 se muestra una fotografía de la emisión observada en disolución y estado sólido bajo la lámpara UV (λ_{exc} = 365 nm) del compuesto análogo **$[BF_2]_{1,1}$(10/12)**.

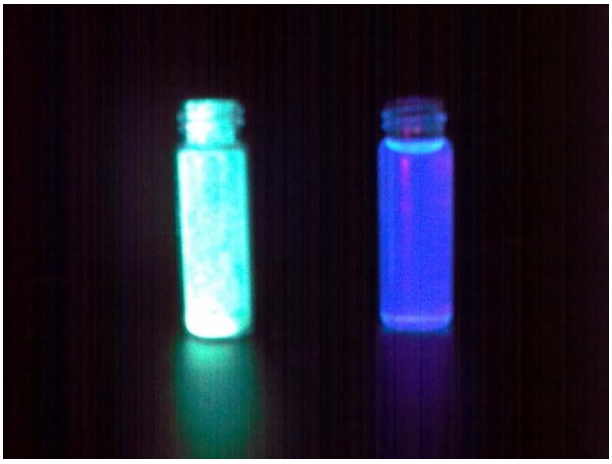


Figura 3.27 $[BF_2]_{1,1}$(10/12) en estado sólido (izquierda) y en disolución en diclorometano (aprox. 10^{-5} M) (derecha) ($\lambda_{exc.}$ = 365 nm).

En la figura 3.28 se muestran los espectros de emisión en estado sólido y de absorción, emisión y excitación en disolución del compuesto **$[BF_2]_{1,1}$(12/14)** como ejemplo representativo.

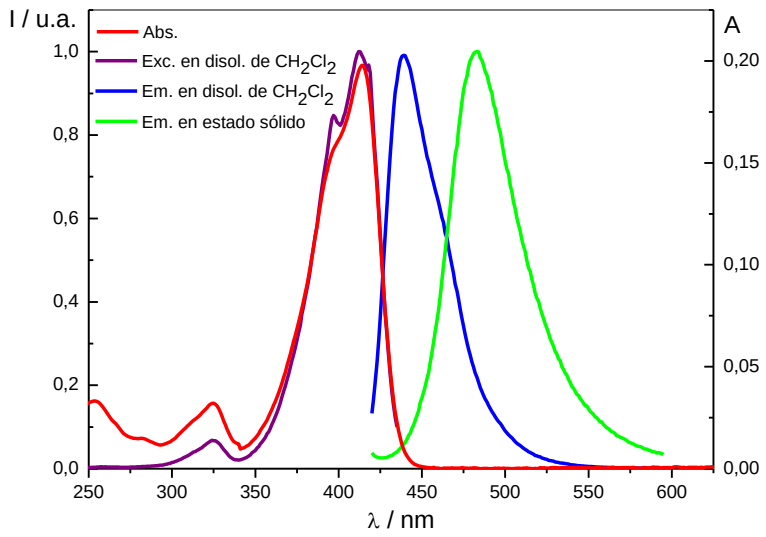


Figura 3.28 Espectros de absorción, y espectros normalizados de excitación y emisión en disolución 2.0 x 10^{-6} M en diclorometano y emisión en estado sólido del compuesto **$[BF_2]_{1,1}$(12/14)**, a temperatura ambiente (λ_{exc} = 414 nm).

Caracterización en disolución

Los espectros de absorción UV-Vis (figura 3.28) de los complejos en diclorometano (de concentración aproximadamente 2.0 x 10^{-6} M) exhiben dos bandas a aproximadamente 330 y 412 nm, siendo la última la más intensa y característica de la transición electrónica $\pi - \pi^*$ del ligando β-dicetonato.[46]

Por otra parte, los espectros de fluorescencia (figura 3.28) muestran una única banda ancha con una estructura vibrónica no resuelta, en la región del azul, con un máximo a aproximadamente 438 nm. La emisión presenta un excelente rendimiento cuántico relativo de fluorescencia, de aproximadamente 0.95, con un error estimado del ± 5 %, empleando una disolución de antraceno como patrón (Φ = 0.27).[47]

En base a estos datos, hay que señalar que la presencia de los grupos alquiloxi en los sustituyentes aromáticos ha sido sustancialmente efectiva para incrementar el rendimiento cuántico de fluorescencia en relación con el de los aductos de BF_2 con ligandos portadores exclusivamente de sustituyentes aromáticos.[16-18]

Por otra parte, la homogeneidad en el comportamiento fotoluminiscente de los diferentes complejos permite indicar que ni la variación en la longitud de las cadenas alquílicas de los sustituyentes, ni el efecto de la asimetría molecular presentan una influencia reseñable en las propiedades emisivas.

Los resultados obtenidos, que implicaron un elevado rendimiento cuántico de fluorescencia, próximo a la unidad, la absorción en la región del amarillo y la emisión en

el azul-violeta hacen de estos compuestos unos excelentes candidatos para ser empleados como sondas biológicas.

Estudios en estado sólido y a temperatura variable

Se ha estudiado la emisión fluorescente de los nuevos compuestos en estado sólido a temperatura variable, con el fin de determinar la potencial modificación del comportamiento luminiscente con el incremento de la temperatura y, en especial, determinar lo que ocurre al alcanzar la mesofase.

La figura 3.29 recoge los espectros de emisión a diferentes temperaturas del derivado **[BF$_2$]$_{1,1}$(12/14)**, como ejemplo representativo.

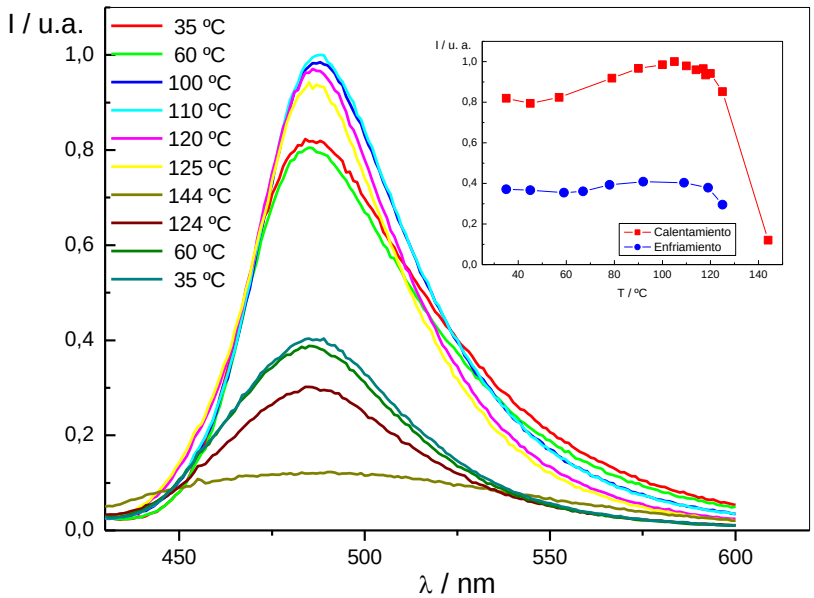


Figura 3.29 Espectros de fluorescencia de **[BF$_2$]$_{1,1}$(12/14)** en estado sólido en función de la temperatura. El *inset* representa la variación de la intensidad del máximo de emisión en función de la temperatura. (λ_{exc} = 414 nm).

Los espectros registrados a temperatura ambiente muestran, en todos los casos un patrón similar, que consiste en una banda ancha, centrada a aproximadamente 490 nm (región del verde), desplazada batocrómicamente respecto de la emisión en disolución, a 440 nm (figura 3.28).

Durante el calentamiento la intensidad se mantiene hasta alcanzar aproximadamente 120 – 130 ºC, temperatura a la cual se produce un *quenching* de la fluorescencia debido al incremento de procesos no radiativos. A partir de esta temperatura, la emisión disminuye abruptamente y prácticamente desaparece en torno a 145 ºC, que coincide con la formación del líquido isotrópico. En el enfriamiento, el comportamiento es reversible y la

emisión aumenta de intensidad al descender la temperatura, siendo recuperada la emisión de fluorescencia hasta aproximadamente un 40% del valor inicial.

Durante todo el ciclo de calentamiento y enfriamiento el máximo de emisión y la forma de la banda se mantienen, lo que indica que el estado excitado no se modifica por efecto de la temperatura. Por otra parte, fue de interés observar que la emisión permanece a la temperatura de fusión, por lo que se puede determinar que el estado líquido-cristalino no desactiva la emisión fluorescente.

3.5 Conclusiones

- Se han sintetizado y caracterizado nuevas familias de **complejos** de tipo **difluoruro de boro β-dicetonato**, empleando β-dicetonas 1,3-alquiloxifenil sustituidas portadoras de **cadenas alifáticas de diferente longitud** en cada anillo aromático.

- El estudio térmico ha permitido establecer la **naturaleza mesomórfica** tanto de los **ligandos** libres como de los **complejos**, de acuerdo con la existencia de mesofases calamíticas **SmC** y **N** para los primeros, y *bent-core* $\mathbf{B_1}$ para los derivados de BF_2.

- La coordinación de los β-dicetonatos al fragmento BF_2 genera una **forma molecular *bent-core*** que ha sido establecida a través de la resolución de las estructuras cristalinas de los complejos. Ésta queda determinada por la unión de los tres anillos conjugados del *core* molecular en una disposición en uve que se extiende con las dos cadenas alquílicas. La forma molecular encontrada, por tanto, está en acuerdo con la **mesofase** $\mathbf{B_1}$ de los complejos de BF_2, si bien, para que tenga existencia, es necesaria la **introducción de asimetría** en las moléculas.

- Los estudios fotofísicos de los derivados de boro mostraron un elevado **rendimiento cuántico de fluorescencia, cercano a la unidad**. Esta característica, junto con la **emisión** de los complejos en **la región del azul** implica que puedan ser buenos candidatos como marcadores o sondas biológicas. Adicionalmente, se destaca que la **emisión fluorescente** se mantiene en el **estado líquido-cristalino**, por lo que estos compuestos constituyen uno de los pocos ejemplos descritos hasta ahora que presentan emisión en la mesofase. Por otra parte, son también uno de los escasos ejemplos de mesógenos de tipo *bent-core* con propiedades altamente luminiscentes.

- Como conclusión general, indicar que hemos logrado **nuevos materiales moleculares bifuncionales con propiedades luminiscentes y comportamiento cristal líquido**, mediante un diseño adecuado de los ligandos empleados frente al fragmento BF_2, en el que la **asimetría molecular** ha jugado un papel fundamental para **inducir el mesomorfismo**.

3.6 Referencias

1 A. Kitai (Ed.), *Luminescent Materials and Applications*, Wiley, New York, 2008.

2 B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, V. G. Vopian, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim, Germany, 1988.

3 H. Yersin (Ed.), *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley, New York, 2007.

4 S. M. Kelly, *Flat Panel Displays: Advanced Organic Materials*, Ed., J. A. Connor, RSC Materials Monographs, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.

5 M. P. Aldred, A. J. Eastwood, S. M. Kelly, P. Vlachos, A. E. A. Contoret, S. R. Farrar, B. Mansoor, M. O'Neill, W. C. Tsoi, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4928.

6 R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L Brédas, M. Lögdlun, W. R. Salaneck, *Nature*, 1999, **397**, 121; M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 798.

7 S.-H. Liu, M.-S. Lin, L.-Y. Chen, Y.-H. Hong, C.-H. Tsai, C.-C. Wu, A. Poloek, Y. Chi, C.-A. Chen, S. H. Chen, H.-F. Hsu, *Org. Electron.*, 2011, **12**, 15.

8 M. C. Quiles, P. G. Etchegoin , D. D. C. Bradley, *Phys. Rev. B.* 2005, **72**, 045209; M. Grell, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 895; Y. Geng, A. C. A. Chen, J. J. Ou, S. H. Chen, K. Klubek, K. M. Vaeth, C. W. Tang, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 4352; Y. Geng, S. W. Culligan, A. Trajkovska, J. U. Wallace, S. H. Chen, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 542; S. W. Culligan, Y. Geng, S. H. Chen, K. Klubek, K. M. Vaeth, C. W. Tang, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1176; A. C. A. Chen, S. W. Culligan, Y. Geng, S. H. Chen, K. Klubek, K. M. Vaeth, C. W. Tang, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 783.

9 A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 4891.

10 M. Benstead, G. H. Mehl, R. W. Boyle, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 3573.

11 N. M. D. Brown, P. Bladon, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 526.

12 V. E. Karasev, O. A. Korotkikh, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1985, **30**, 1290.

13 V. E. Karasev, O. A. Korotkikh, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1986, **31**, 493.

14 Y. L. Chow, X. Cheng, C. I. Johansson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1991, **57**, 247.

15 Y. L. Chow, C. I. Johansson, Y.-H. Zhang, R. Gautron, L. Yang, A. Rassat, S.-Z. Yang, *J. Phys. Org. Chem.*, 1996, **9**, 7.

16 E. Cogné-Laage, J.-F. Allemand, O. Ruel, J.-B- Baudin, V.Croquette, M. Blanchar-Desce, L. Jullien, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1445.

17 K. Ono, K. Yoshikawa, Y. Tsuji, H. Yamaguchi, R. Uozumi, M. Tomura, K. Taga, K. Saito, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 9354.

18 A. Nagai, K. Kokado, Y. Nagata, M. Arita, Y. Chujo, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 8605.

19 T.-T. Truong, V. Brenner, G. Ledoux, T.-H. Tran-Thi, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2006, **5**, 686.

20 D.-J. Wang, B.-P- Xu, X.-H. Wei, J. Zheng, *J. Fluorine Chem.*, 2012, **140**, 49.

21 D.-J. Wang, Y.-F. Kang, B.-P. Xu, J. Zheng, X.-H. Wei, *Spectochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.*, 2013, **104**, 419.

22 Y. Zhou, Y. Xiao, S. Chi, X. Qian, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 633.

23 O. A. Turanova, G. G. Garifzyanova, A. N. Turanov, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, **80**, 2317.

24 E. Giziroglu, A. Nesrullajev, N. Orhan, *J. Molec. Struct.*, 2014, **246-253**, 1056.

25 M. J. Mayoral, P. Ovejero, M. Cano, G. Orellana, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 377.

26 J. P. Rourke, F. P. Fanizzi, D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 3009.

27 T. Kaharu, R. Ishii, S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1349.

28 M. J. Mayoral, *Ligandos mesogénicos β-dicetona, pirazol y pirazolilpiridina como bloques de construcción de materiales moleculares metalorgánicos/organometálicos con propiedades cristal líquido y/o luminiscentes*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2009.

29 K. Ohta, H. Muroki, H. Hatada, A. Takagi, H. Ema, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1986, **140**, 163.

30 K. Ohta, H. Muroki, H. Hatada, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **130**, 249.

31 H. Strzelecka, C. Jallabert, M. Veber, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*., 1988, **156**, 347.

32 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 6th ed,, 2009.

33 E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*. 4th Ed., Springer, 2009.

34 M. J. Mayoral, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla, M. R. Torres, *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, **7**, 974.

35 E. C. Lingafelter, R. L. Braun, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 2951; R. Stomberg, K. Lundquist, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 1991, **21**, 704.

36 J. A. Campo, M. Cano, J. V. Heras, M. C. Lagunas, J. Perles, E. Pinilla, M. R. Torres, *Helv. Chim. Acta*, 2001, **84**, 2316.

37 J. Barberá, C. Cativiela, J. L. Serrano, M. M. Zurbano, *Liq. Cryst.*, 1992, **11**, 887.

38 S. N. Poelsma, A. H. Servante, F. P. Fanizzi, P. M. Maitlis, *Liq. Cryst.*, 1994, **16**, 675.

39 I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Germany, 2003.

40 J. M. Seddon, *Structural Sudies of Liquid Crystals by X-ray Diffraction*, in: *Handbook of Liquid Crystals*, VCH, Germany, 1998.

41 G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 707.

42 W. Weissflog, U. Dunemann, M. W. Schröder, S. Diele, G. Pelzl, H. Kresse, S. Grande, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 939.

43 V. Prasad, S.-W. Kang, S. Kumar, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 1259.

44 R. A. Reddy, B. K. Sadashiva, V. A. Raghunathan, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4050.

45 N. Gimeno, J. Barberá, J. L. Serrano, M. B. Ros, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 4620.

46 R. J. Lavallee, B. J. Palmer, R. Billing, H. Hennig, G. Ferraudi, C. Kutal, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5552; F. D. Lewis, G. D. Salvi, D. R. Kanis, M. A. Ratner, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1251.

47 A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, M. Montalti, *Handbook of Photochemistry*, Taylor and Francis, Boca Ratón, 2006.

4

COMPLEJOS DE BORODIFLUORURO CON LIGANDOS β-DICETONATO POLICATENARES

Como extensión del trabajo expuesto en el capítulo anterior se describe ahora la preparación y caracterización de nuevos fluoróforos mesogénicos obtenidos mediante la coordinación al fragmento difluoruro de boro de ligandos β-dicetonato policatenares no simétricos que presentan tres, cuatro o cinco cadenas periféricas.

El estudio del comportamiento térmico, indicó que sólo los complejos que contienen cinco cadenas son materiales líquido-cristalinos, los cuales exhibieron mesofases columnares hexagonales (Col_h) a temperatura ambiente. Adicionalmente, todos los compuestos muestran una intensa emisión fluorescente en la región del verde tanto en disolución como en estado sólido.

4.1 Introducción, antecedentes y objetivos

En el contexto de las fases cristal líquido hay que mencionar que aquellas de naturaleza columnar son de especial importancia.[1] En base a sus propiedades electrónicas[2-4] y, especialmente, a sus característicos ensamblajes,[5] los mesógenos discóticos son considerados como materiales apropiados para ser utilizados en campos de investigación punteros[6]con aplicaciones como transistores de efecto campo (FET)[7] y en células solares[8] y diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs).[9] En particular, en la fabricación de OLEDs, los cristales líquidos columnares luminiscentes se han empleado como constituyentes de la capa emisora.[2]

Bajo estas premisas, se han realizado esfuerzos considerables con el fin de desarrollar nuevos materiales orgánicos basados en fluoróforos mesogénicos columnares,[2,3,9,11] sin embargo, el uso de metalomesógenos para este fin no ha sido especialmente investigado.[12]

Como se ha visto en el capítulo 3, los complejos emisores en el azul de tipo difluoruro de boro β-dicetonato que contienen entidades aromáticas en el ligando quelante[13-18] se consideran una clase importante de materiales luminiscentes, relacionados con su análogos de dipirrometeno (BODIPYs),[19] con interesantes aplicaciones en diversos campos.[20-22] Sin embargo, aunque se han descrito algunos ejemplos de mesógenos columnares basados en sistemas BODIPY,[23] no se han investigado hasta ahora cristales líquidos columnares de complejos de tipo BF_2-β-dicetonato.

Bajo estos antecedentes el objetivo del trabajo se centró en lograr mesofases columnares en este tipo de complejos de naturaleza fluorofórica. Para ello, se propuso el uso de ligandos 1,3-alquiloxifenil-β-dicetonato portadores a su vez de varias cadenas alquílicas en los anillos sustituyentes como precursores de compuestos de forma discótica. Esta aproximación había conducido a resultados satisfactorios en complejos de metales de transición como Cu^{2+}, Pd^{2+} y VO^{2+},[24-27] Tl^{+},[28] Fe^{3+},[29] o Zr^{4+},[30] sin embargo, no se han encontrado ejemplos semejantes relativos a metaloides como el boro.

Dado que en los complejos de tipo **[BF_2($OO^{R(n),R(m)}$)]** la asimetría relativa a la diferencia de longitud de las cadenas alifáticas en los ligandos fue un factor determinante para inducir y modular el mesomorfismo, consideramos ahora la introducción de un diferente número de cadenas alquílicas en cada sustituyente aromático de la β-dicetona como estrategia para obtener complejos mesógénicos discóticos.

En base a estas consideraciones, la propuesta de trabajo cuyos resultados se presentan en este capítulo se centra en desarrollar la síntesis, caracterización, estudio térmico y determinación de las propiedades líquido-cristalinas y luminiscentes de tres nuevas familias de complejos del tipo **[BF_2($OO^{R(n)x,R(m)y}$)]** (*n* = *m* = 12, 14, 16, 18; *n* = 12, *m* = 14, 16, 18; x = 1, y = 2, 3; x = 2, y = 3) (figura 4.1) que contienen tres, cuatro o cinco cadenas flexibles periféricas. En estas especies, la sustitución asimétrica se logra de acuerdo con la presencia de un número diferente de cadenas alquílicas en cada grupo aromático y adicionalmente, se induce un mayor grado de asimetría al considerar cadenas de diferente longitud en cada uno.

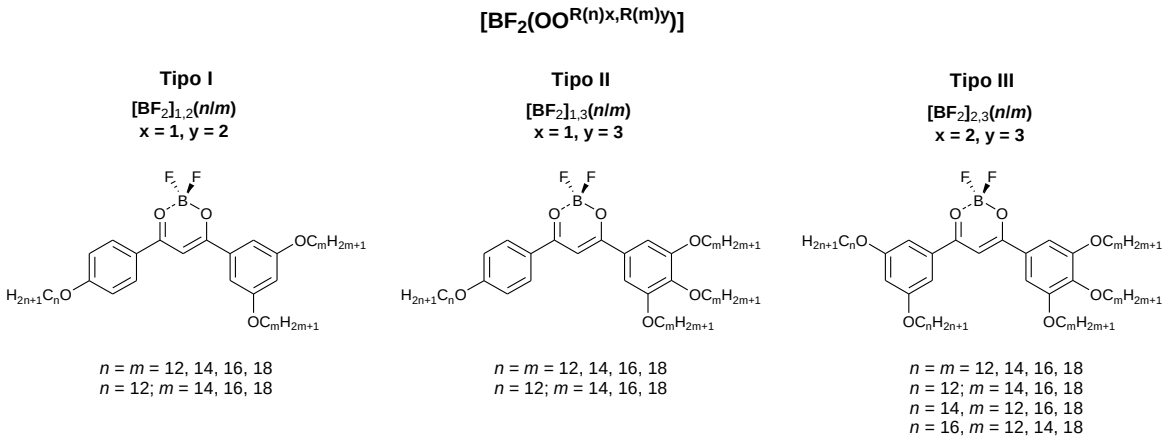


Figura 4.1 Complejos descritos en este capítulo.

Con este fin se han preparado distintos ligandos β-dicetona (figura 4.2), algunos de los cuales ya habían sido probados en la consecución de metalomesógenos columnares.[25-31]

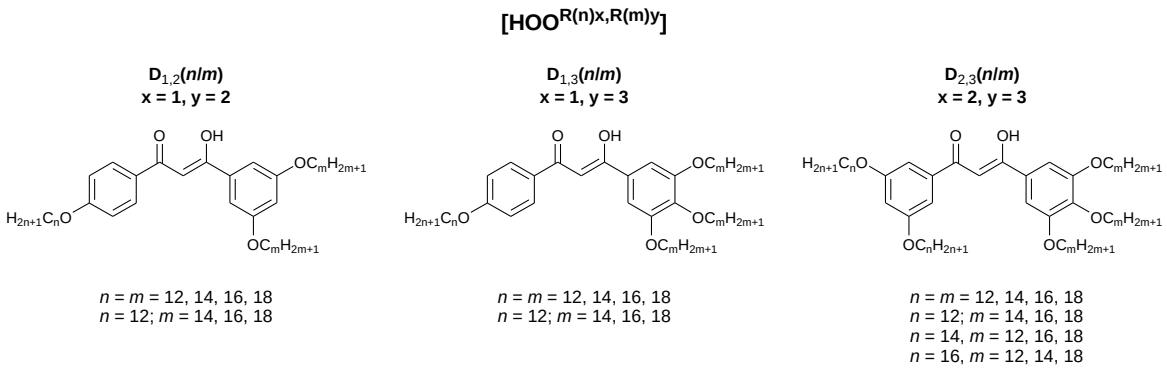
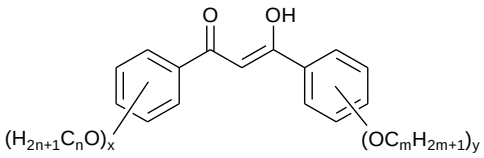


Figura 4.2 Ligandos β-dicetona utilizados en este capítulo.

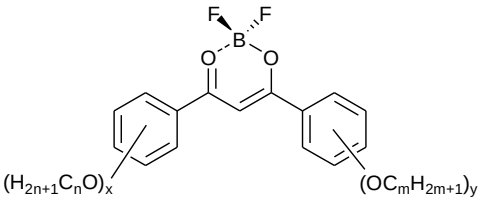
La numeración y nomenclatura de todos los complejos y ligandos se recoge en la tabla 4.1. Las abreviaturas empleadas son análogas a las de los compuestos estudiados en el capítulo 3. De este modo, las claves "D" y "[BF_2]" se emplean para las dicetonas precursoras y sus complejos, respectivamente. Los subíndices x e y indican el número de cadenas alquiloxi en cada anillo aromático, y las letras *n* y *m* son el número de átomos de

carbono en las cadenas de cada uno. Así, por ejemplo **$[BF_2]_{1,3}$(12/16)** es el complejo que presenta una cadena de 12 átomos de carbono en uno de los sustituyentes aromáticos del ligando y tres de 16 átomos de carbono en el otro.

Tabla 4.1 Numeración y nomenclatura de los compuestos estudiados en el capítulo 4.



$D_{x,y}$(*n*/*m*)



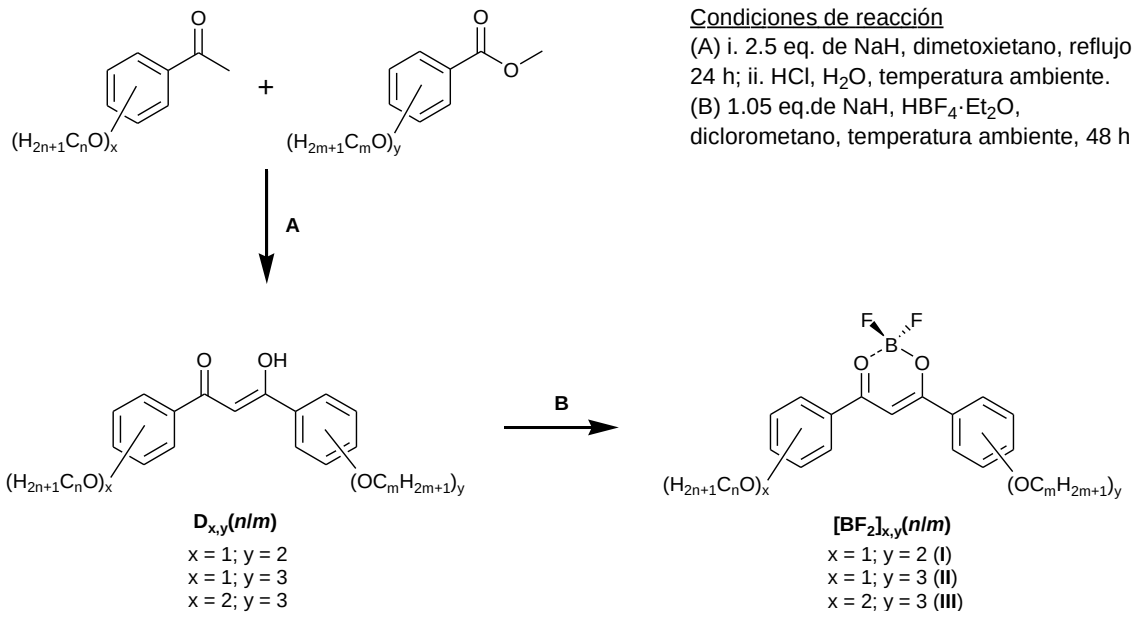
$[BF_2]_{x,y}$(*n*/*m*)

53	$D_{1,2}$(12/12)[a]	**67**	$D_{2,3}$(12/12)	**80**	$[BF_2]_{1,2}$(12/12)	**94**	$[BF_2]_{2,3}$(12/12)
54	$D_{1,2}$(14/14)[a]	**68**	$D_{2,3}$(14/14)	**81**	$[BF_2]_{1,2}$(14/14)	**95**	$[BF_2]_{2,3}$(14/14)
55	$D_{1,2}$(16/16)[a]	**69**	$D_{2,3}$(16/16)	**82**	$[BF_2]_{1,2}$(16/16)	**96**	$[BF_2]_{2,3}$(16/16)
56	$D_{1,2}$(18/18)	**70**	$D_{2,3}$(18/18)	**83**	$[BF_2]_{1,2}$(18/18)	**97**	$[BF_2]_{2,3}$(18/18)
57	$D_{1,2}$(12/14)	**71**	$D_{2,3}$(12/14)	**84**	$[BF_2]_{1,2}$(12/14)	**98**	$[BF_2]_{2,3}$(12/14)
58	$D_{1,2}$(12/16)	**72**	$D_{2,3}$(12/16)	**85**	$[BF_2]_{1,2}$(12/16)	**99**	$[BF_2]_{2,3}$(12/16)
59	$D_{1,2}$(12/18)	**73**	$D_{2,3}$(12/18)	**86**	$[BF_2]_{1,2}$(12/18)	**100**	$[BF_2]_{2,3}$(12/18)
60	$D_{1,3}$(12/12)[a]	**74**	$D_{2,3}$(14/12)	**87**	$[BF_2]_{1,3}$(12/12)	**101**	$[BF_2]_{2,3}$(14/12)
61	$D_{1,3}$(14/14)[a]	**75**	$D_{2,3}$(14/16)	**88**	$[BF_2]_{1,3}$(14/14)	**102**	$[BF_2]_{2,3}$(14/16)
62	$D_{1,3}$(16/16)[a]	**76**	$D_{2,3}$(14/18)	**89**	$[BF_2]_{1,3}$(16/16)	**103**	$[BF_2]_{2,3}$(14/18)
63	$D_{1,3}$(18/18)	**77**	$D_{2,3}$(16/12)	**90**	$[BF_2]_{1,3}$(18/18)	**104**	$[BF_2]_{2,3}$(16/12)
64	$D_{1,3}$(12/14)	**78**	$D_{2,3}$(16/14)	**91**	$[BF_2]_{1,3}$(12/14)	**105**	$[BF_2]_{2,3}$(16/14)
65	$D_{1,3}$(12/16)	**79**	$D_{2,3}$(16/18)	**92**	$[BF_2]_{1,3}$(12/16)	**106**	$[BF_2]_{2,3}$(16/18)
66	$D_{1,3}$(12/18)			**93**	$[BF_2]_{1,3}$(12/18)		

[a] Previamente descritas [26, 27]

4.2 Estudio sintético y caracterización estructural

Todos los complejos del tipo **$[BF_2]_{x,y}$(*n*/*m*)** así como las correspondientes β-dicetonas precursoras **$D_{x,y}$(*n*/*m*)** se han sintetizado de acuerdo con el procedimiento resumido en el esquema 4.1.



Esquema 4.1 Ruta de síntesis de los ligandos **$D_{x,y}$(*n*/*m*)** y complejos **$[BF_2]_{x,y}$(*n*/*m*)**.

Las β-dicetonas se han obtenido adaptando métodos descritos en la literatura[25-27,31] por reacción de condensación de Claisen entre una acetofenona y un benzoato de metilo, portadores de las cadenas alquílicas requeridas en el producto final, en presencia de hidruro sódico. En todos los casos, los productos finales fueron purificados por cromatografía en gel de sílice utilizando una mezcla de hexano/éter 15:1, 13:1 ó 10:1 según que el compuesto presente tres, cuatro o cinco cadenas alifáticas, respectivamente, y recristalizadas en una mezcla de cloroformo y metanol, obteniendo, finalmente, sólidos pulverulentos de color blanco o amarillo pálido.

Las especies de tipo acetofenona y benzoato de metilo fueron sintetizadas por reacción de alquilación de Williamson a partir de los precursores disponibles comercialmente de tipo 4-hidroxiacetofenona, 3,5-dihidroxiacetofenona, 3,5-dihidroxibenzoato de metilo y 3,4,5-trihidroxibenzoato de metilo con los bromuros de *n*-alquilo necesarios según corresponda, en presencia de carbonato potásico como base y yoduro potásico en cantidad catalítica, en acetona a reflujo durante 24 – 72 horas.[32,33]

La síntesis de los complejos se ha llevado siguiendo un proceso similar al empleado para los análogos monocatenares descritos en el capítulo 3, por reacción con ácido tretrafluorobórico a temperatura ambiente de las β-dicetonas previamente obtenidas en

presencia de hidruro sódico y empleando diclorometano como disolvente. Los complejos así obtenidos se purificaron por cromatografía en gel de sílice empleando diclorometano como eluyente. El producto final fue recristalizado en una mezcla de diclorometano y metanol, dando lugar a sólidos de color amarillo y cuyas disoluciones en solventes orgánicos muestran una intensa luminiscencia en el verde.

Todos los ligandos y complejos han sido inequívocamente caracterizados de acuerdo con la formulación propuesta por análisis elemental (C, H, N) (tablas 9.3 y 9.4 del capítulo *parte experimental*) y espectroscopías IR y ^{1}H-RMN, así como los complejos, adicionalmente, por espectroscopía ^{19}F-RMN.

4.2.1 Caracterización de los ligandos β-dicetona del tipo [HOO$^{\mathbf{R(}n\mathbf{)x,R(}m\mathbf{)y}}$], $\mathbf{D_{x,y}(}n/m\mathbf{)}$, por espectroscopías de resonancia magnética nuclear e infrarroja

Las β-dicetonas ya descritas en la literatura, $\mathbf{D_{1,2}(}n/n\mathbf{)}$, $\mathbf{D_{1,3}(}n/n\mathbf{)}$, n = 12, 14, 16, fueron de nuevo preparadas y caracterizadas y sus datos son incluidos a efectos comparativos junto con los de las nuevas especies.

Espectroscopía ^{1}H-RMN

Los espectros ^{1}H-RMN en solución de cloroformo deuterado a temperatura ambiente de las especies $\mathbf{D_{x,y}(}n/m\mathbf{)}$ muestran señales bien definidas correspondientes a los protones aromáticos y alifáticos de acuerdo con la estructura molecular esperada, así como los correspondientes al *core* propanodiona. El patrón de señales de éste último es similar para todos los compuestos, independientemente del número y longitud de los grupos alquiloxi. No obstante, sí se observó una variación en la intensidad de las señales alifáticas ocasionada por la diferente longitud de los grupos alquílicos así como en el grupo de señales aromáticas, cuyos desplazamientos y patrones de acoplamiento son diferentes en función del número y posición de los sustituyentes alquiloxi de los anillos fenilo.

Por otra parte, mencionar que la señal alifática correspondiente a los protones unidos al átomo de oxígeno del grupo alquiloxi de los dos sustituyentes aromáticos, en torno a 4.00 ppm, consiste en dos tripletes que no se resuelven en todos los casos de acuerdo con el desapantallamiento que ocasiona sobre estos protones la presencia de un diferente número de grupos alquiloxi en cada anillo aromático.

En la figura 4.3 se muestra la zona aromática de los espectros de un ejemplo representativo de cada uno de los tres tipos de dicetonas $\mathbf{D_{1,2}(}n/m\mathbf{)}$, $\mathbf{D_{1,3}(}n/m\mathbf{)}$ y $\mathbf{D_{2,3}(}n/m\mathbf{)}$ así como su asignación y en la tabla 4.2 se indica la del resto de las señales.

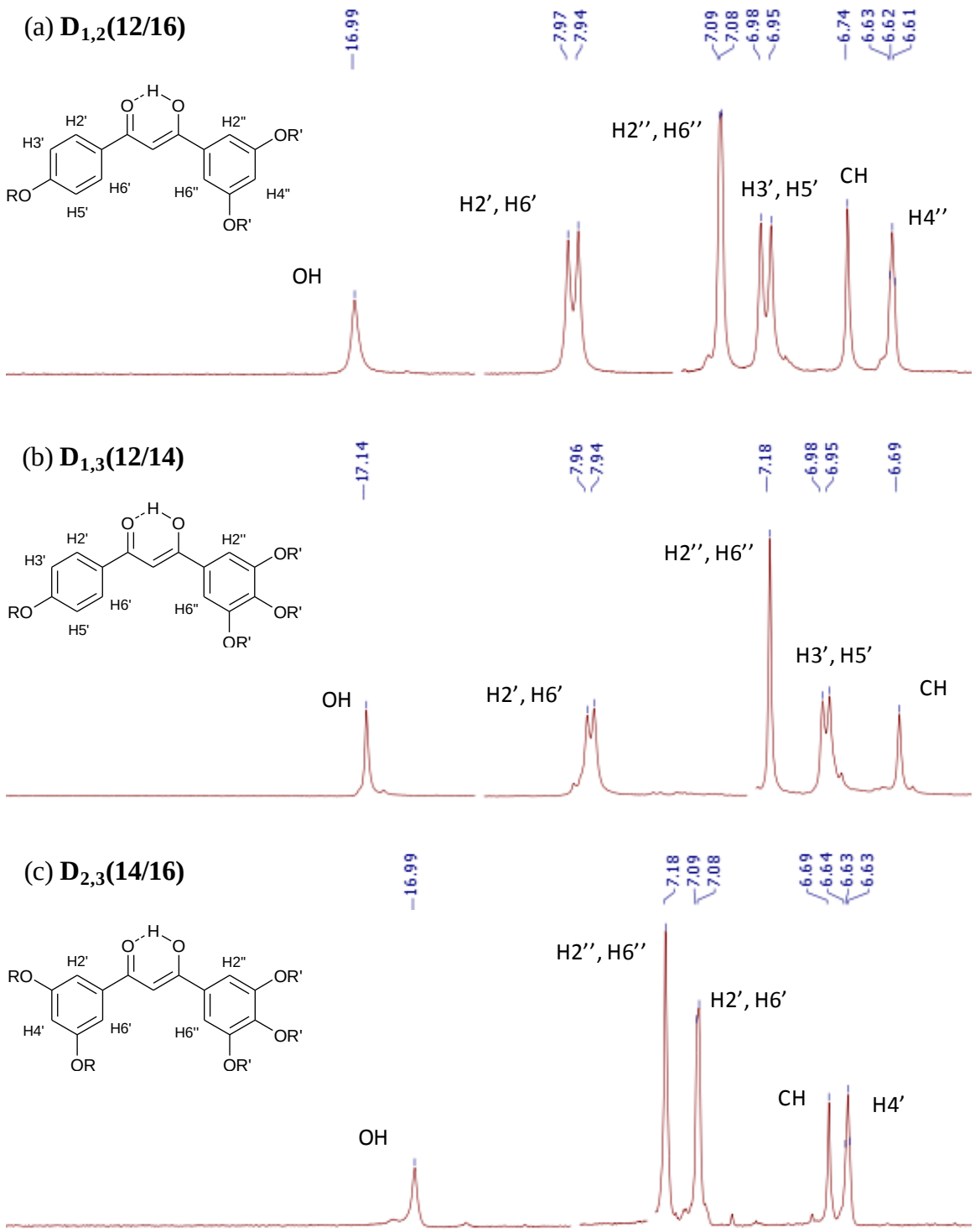


Figura 4.3 Ampliación de la zona aromática de los espectros ^{1}H-RMN a temperatura ambiente de **$D_{1,2}$(12/16) (a)**, **$D_{1,2}$(12/14) (b)** y **$D_{1,2}$(14/16) (c)** en disolución de $CDCl_3$.

Tabla 4.2 Señales ^{1}H-RMN de ejemplos seleccionados de los ligandos de tipo $\mathbf{D_{x,y}(\boldsymbol{n}/\boldsymbol{m})}$.

	OH	–CH=	H2', H6'	H3', H5'	H2'', H6''	H4''^{b}	OCH_2	CH_2	$(CH_2)_x$	CH_3
	s, 1 H	s, 1 H	d, 2 H	d, 2 H	2 H	1 H	m^{a}	m^{a}	m	t^{a}
$D_{1,2}$(12/16)	16.99	6.74	7.95	6.97	7.09	6.62	4.00	1.80	1.26 - 1.45	0.89
			^{3}J 8.9	^{3}J 8.9	d ^{4}J 2.1	t ^{4}J 2.1	6 H	6 H	70 H	9 H
$D_{1,3}$(12/14)	17.14	6.69	7.95	6.97	7.18	–	4.05	1.81	1.27 - 1.47	0.89
			^{3}J 8.9	^{3}J 8.9	s		8 H	8 H	84 H	12 H
$D_{2,3}$(14/16)	16.99	6.69	7.09	–	7.18	6.62	4.00	1.80	1.26 - 1.47	0.89
			^{4}J 2.1		s	t ^{4}J 2.1	10 H	10H	122 H	15 H

δ en ppm, J en Hz. s: singlete, d: doblete, t: triplete, m: multiplete

^{a} ^{3}J = 6.5. ^{b} H4' en el compuesto $D_{2,3}$(14/16)

En todos los casos, la presencia de un singlete a aproximadamente 6.69 – 6.74 ppm y una señal a aproximadamente 17.00 – 17.15 ppm correspondiente a los grupos –C=CH– y OH, respectivamente, indica la existencia del tautómero enólico en disolución. Adicionalmente, la señal de muy baja intensidad a aproximadamente 4.52 ppm corresponde a los protones del grupo metileno de la forma cetónica. La relación de intensidades de esta señal y la correspondiente al protón metínico de la forma enólica, permite establecer que el porcentaje de la forma cetónica es prácticamente despreciable en todos los casos.

Espectroscopía IR

Los espectros IR de las β-dicetonas $\mathbf{D_{x,y}(\boldsymbol{n}/\boldsymbol{m})}$ en estado sólido fueron registrados en pastilla de KBr en la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1}. En todos los casos presentan las bandas características del core dicetona y las asociadas a la presencia de los sustituyentes alquiloxifenilo. En la tabla 4.3 se recopila la asignación de las frecuencias observadas en un ejemplo representativo seleccionado de cada tipo de ligando.

Al igual que en sus análogas portadores de grupos alquiloxifenilo monocatenares (capítulo 3), los espectros muestran tres bandas a aproximadamente 3380, 1680 y 1605 cm^{-1}, que se asignan a las absorciones correspondientes a las tensiones de vibración ν(OH), ν(CO) y ν(CC) de la forma enólica.[34,35]

Por otra parte la ausencia de una banda a aproximadamente 1720 cm^{-1} que correspondería a la tensión carbonílica del tautómero cetónico,[34,35] confirma la presencia exclusiva de la forma enólica en estado sólido.

Tabla 4.3 Asignación de las bandas IR de los compuestos **$D_{x,y}$(16/16)**.

	Frecuencias de vibración (cm^{-1})				
Compuesto	***ν*(OH)**	***ν*(CH)$_{Alif}$**		***ν*(C=O)**	***ν*(C=C)**
$D_{1,2}$(16/16)	3372d	2918mf	2850mf	1688f	1604f
$D_{1,3}$(16/16)	3387d	2917mf	2849mf	1683f	1605f
$D_{2,3}$(16/16)	3402d	2917mf	2849mf	1683f	1587f

mf: muy fuerte, f: fuerte, d: débil

Las bandas muy intensas en la región entre 2850 y 2930 cm^{-1} corresponden a las vibraciones *ν*(CH) de las cadenas alifáticas, y presentan una elevada intensidad de acuerdo con la presencia de un alto número de cadenas de larga extensión en todos los casos.

4.2.2 Caracterización de los complejos del tipo [BF_2(OO$^{R(n)x,R(m)y}$], [BF_2]$_{x,y}$(*n*/*m*), por espectroscopías de resonancia magnética nuclear e infrarroja

Espectroscopías ^{1}H-RMN y ^{19}F-RMN

Los espectros ^{1}H-RMN y ^{19}F-RMN de todos los complejos **[BF_2]$_{x,y}$(*n*/*m*)** fueron registrados en disolución en cloroformo deuterado a temperatura ambiente. Los primeros muestran un patrón semejante en todos los casos, observándose las señales características de los ligandos β-dicetona en su forma enolato. Al igual que en los espectros de los ligandos neutros, las señales aromáticas y sus acoplamientos dependen del grado de sustitución por grupos alquiloxi en los anillos fenilo, por lo que, varían para cada tipo de complejo.

En la figura 4.4 se muestran los espectros de protón de un ejemplo representativo de cada familia, junto con la asignación de las señales aromáticas, y en la tabla 4.4 se completa la asignación con las señales alifáticas y las del *core* β-dicetonato.

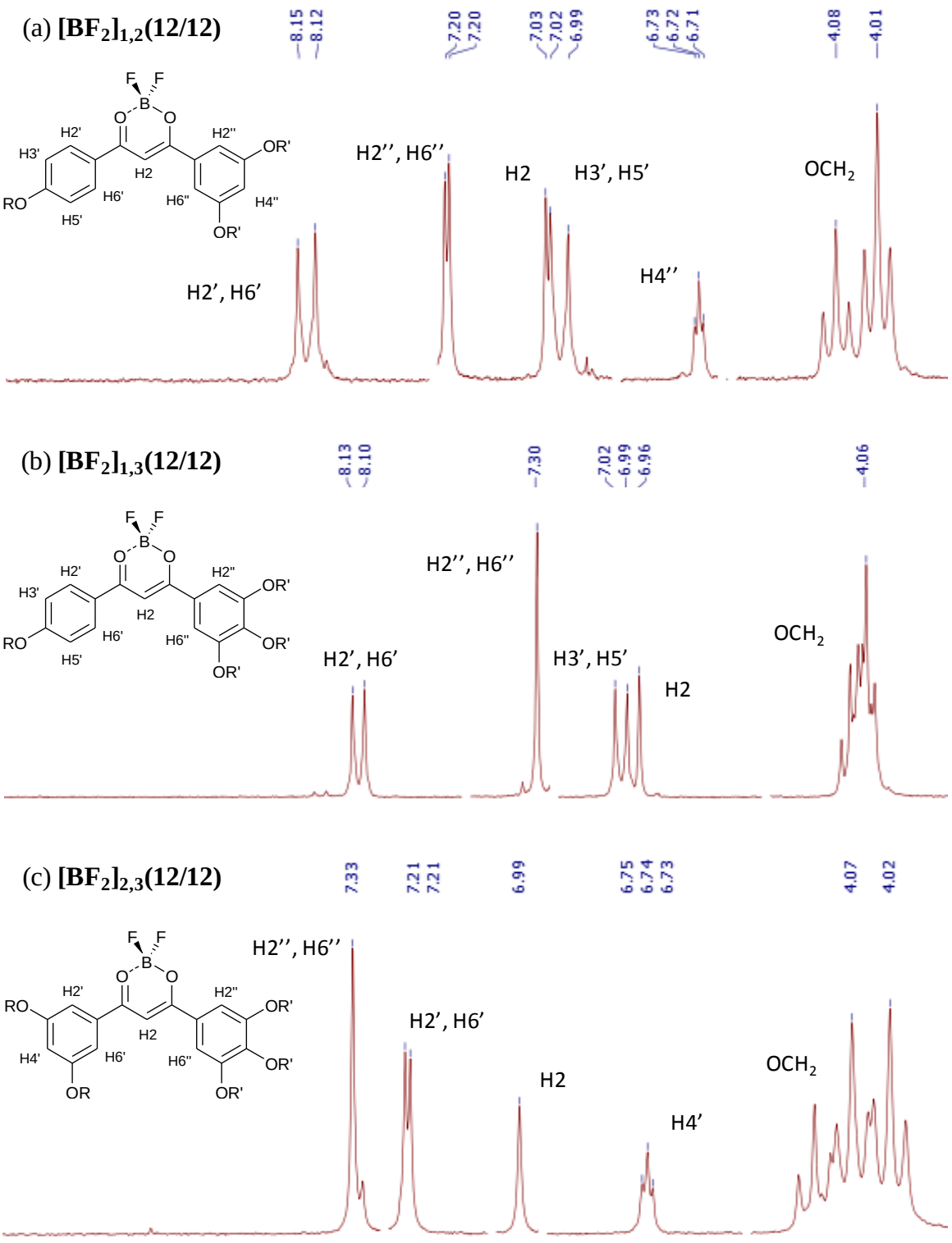


Figura 4.4 Zona aromática y final de la alifática de los espectros ^{1}H-RMN a temperatura ambiente de **[BF$_2$]$_{1,2}$(12/12) (a)**, **[BF$_2$]$_{1,3}$(12/12) (b)** y **[BF$_2$]$_{2,3}$(12/12) (c)** en disolución de $CDCl_3$.

Tabla 4.4 Señales ^{1}H-RMN y ^{19}F-RMN de ejemplos de complejos de tipo **$[BF_2]_{x,y}$(*n*/*m*)**.

	H2	**H2', H6'**	**H3', H5'**	**H2'', H6''**	**H4''^{b}**	**OCH_2**	**CH_2**	**$(CH_2)_x$**	**CH_3**	**BF_2**
	s, 1 H	**d, 2 H**	**d, 2 H**	**2 H**	**1 H**	**m^{a}**	**q^{a}**	**m**	**t^{a}**	
$[BF_2]_{1,2}$(12/12)	7.02	8.13	7.02	7.20	6.72	4.04	1.80	1.27 - 1.47	0.88	–140.7
		^{3}J 8.9	^{3}J 8.9	d ^{4}J 2.1	t ^{4}J 2.1	6 H	6 H	54 H	9 H	
$[BF_2]_{1,3}$(12/12)	6.96	8.12	7.01	7.30	–	4.06	1.83	1.27 - 1.49	0.88	–141.1
		^{3}J 8.9	^{3}J 8.9	s		8 H	8 H	72 H	12 H	
$[BF_2]_{2,3}$(12/12)	6.99	7.21	–	7.33	6.74	4.07	1.83	1.26 - 1.48	0.88	–140.1
		^{4}J 2.1		s	t ^{4}J 2.1	10 H	10 H	90 H	15 H	

δ en ppm, *J* en Hz. s: singlete, d: doblete, t: triplete, q: quintuplete, m: multiplete

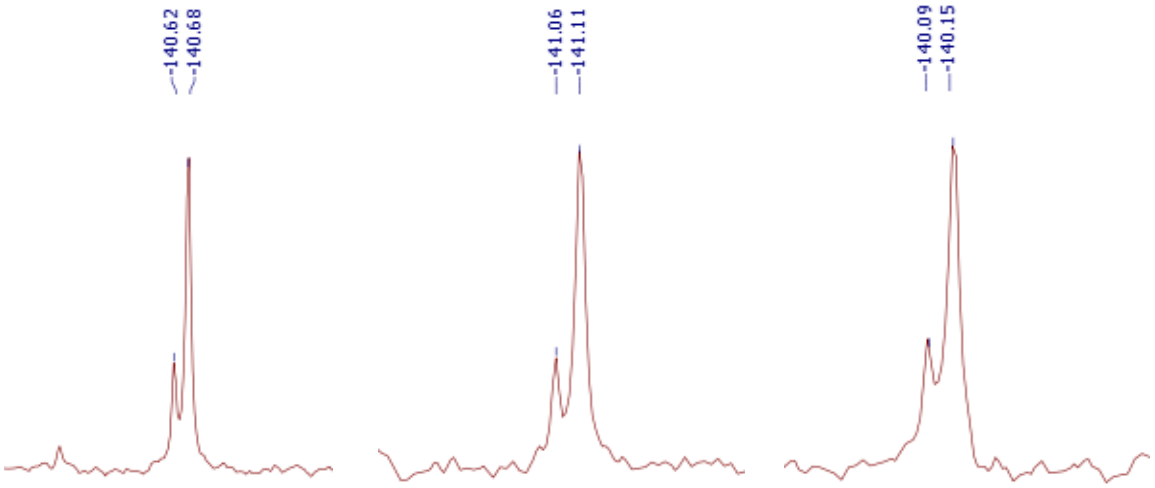
^{a} ^{3}J = 6.5. ^{b} H4' en el compuesto $[BF_2]_{2,3}$(12/12)

El singlete a aproximadamente 7.00 ppm que corresponde al protón central del *core* del ligando es concordante con su coordinación en forma enolato. Este hecho se confirma por la ausencia de la señal a aproximadamente 17.00 ppm del grupo OH, que estaba presente en el ligando neutro.

Por otra parte, la fuerte coordinación del mismo al fragmento BF_2 se demuestra por el desplazamiento hacia campos más bajos de las señales de los protones más próximos a los átomos de oxígeno coordinantes. En particular, destacar el desplazamiento de 0.3 ppm de la señal correspondiente al mencionado protón central (H2) con respecto a la observada en los espectros de las β-dicetonas neutras, y en menor medida, 0.1 – 0.2 ppm, los de los protones aromáticos en posición *orto* y *para* y 0.05 ppm para los situados en posición *meta*.

Por otra parte, destacar que el diferente grado de sustitución en cada anillo fenilo implica que las señales triplete de los grupos OCH_2 aparecen a valores de desplazamiento químico diferente, si bien, en algunos casos se presentan como multipletes solapados.

Al igual que en los complejos con ligandos monocatenares (capítulo 3), en los espectros ^{19}F-RMN (figura 4.5), únicamente aparece una señal en torno a –141 ppm, lo cual indica la equivalencia de los dos átomos de flúor presentes en la molécula. Dicha señal consiste en dos líneas agudas con una relación de intensidades 1:4, lo que está en acuerdo con la abundancia natural de los isótopos del boro, ^{10}B y ^{11}B.[14]



(a) **[BF$_2$]$_{1,2}$(12/12)** (b) **[BF$_2$]$_{1,3}$(12/12)** (c) **[BF$_2$]$_{2,3}$(12/12)**

Figura 4.5 Espectros ^{19}F-RMN a temperatura ambiente de [**BF$_2$]$_{1,2}$(12/12) (a)**, [**BF$_2$]$_{1,3}$(12/12) (b)** y [**BF$_2$]$_{2,3}$(12/12) (c)** en disolución de $CDCl_3$.

Espectroscopía IR

Los espectros IR, registrados en estado sólido en pastilla de KBr entre 4000 y 400 cm^{-1}, exhiben, en todos los casos las bandas características del grupo enolato, así como las de los grupos alquiloxifenilo. Su asignación se recoge en la tabla 4.4 para un ejemplo representativo de cada familia de compuestos.

Tabla 4.5 Asignación de las bandas IR de los compuestos **[BF$_2$]$_{x,y}$(16/16)**.

	Frecuencias de vibración (cm^{-1})						
Compuesto	***ν*(CH)$_{Alif}$**		***ν*(C=C)$_{Ar}$**	***ν*(C=O)**	***ν*(C=C)**	***ν*(BO)**	***ν*(BF)**
[BF$_2$]$_{1,2}$(16/16)	2922mf	2849mf	1607mf	1549f	1503f	1387m	1038f
[BF$_2$]$_{1,3}$(16/16)	2919mf	2850mf	1606mf	1563f	1504f	1380m	1034f
[BF$_2$]$_{2,3}$(16/16)	2920mf	2851mf	1608mf	1561f	1500f	1384m	1048f

mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media

En todos los casos, se observaron las bandas *ν*(CO) y *ν*(CC) en torno a 1560 cm^{-1} y 1500 cm^{-1}, desplazadas batocrómicamente unos 120 cm^{-1} y 105 cm^{-1} respecto a las del ligando libre (1680 cm^{-1} y 1605 cm^{-1}). Este hecho, junto con la ausencia de la vibración de tensión *ν*(OH) y la presencia de la banda correspondiente a la vibración de tensión *ν*(BO) en torno a 1380 cm^{-1}, confirma de nuevo la coordinación del enolato al átomo de boro establecida por RMN.[35] Las bandas a aproximadamente 2850 - 2920 cm^{-1} de las tensiones *ν*(CH) y la que aparece hacia 1040 cm^{-1} de la vibración *ν*(BF) del fragmento BF_2 completan la lista de absorciones principales de los complejos.[35]

4.3 Estudio térmico y determinación del comportamiento líquido-cristalino de los complejos de difluoruro de boro del tipo $[BF_2(OO^{R(n)x,R(m)y})]$, $[BF_2]_{x,y}(n/m)$

El comportamiento térmico de todos los nuevos complejos de las familias **$[BF_2]_{1,2}(n/m)$**, **$[BF_2]_{1,3}(n/m)$** y **$[BF_2]_{2,3}(n/m)$** ha sido evaluado con las habituales técnicas, ya mencionadas, de microscopía óptica de luz polarizada (MOP), calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable. Las temperaturas de transición de fase junto con sus correspondientes valores de entalpía están recopiladas en las tablas 4.6 y 4.7.

4.3.1 Complejos $[BF_2]_{1,2}(n/m)$ y $[BF_2]_{1,3}(n/m)$

Ninguno de los compuestos de los tipos **$[BF_2]_{1,2}(n/m)$** y **$[BF_2]_{1,3}(n/m)$** exhibe comportamiento cristal líquido. La observación de todos ellos bajo el microscopio de luz polarizada muestra la fusión directa desde la fase sólida inicial al líquido isotrópico. Las temperaturas de fusión se encuentran en un intervalo de 60 – 80 ºC para los compuestos de tipo **$[BF_2]_{1,2}(n/m)$** y 50 – 77 ºC para sus homólogos de la serie **$[BF_2]_{1,3}(n/m)$** (tabla 4.6).

Tabla 4.6 Transiciones de fase de **$[BF_2]_{1,2}(n/m)$** y **$[BF_2]_{1,3}(n/m)$** determinadas por DSC y MOP.

Compuesto	Transicion[a]	T [b] / ºC	ΔH/kJ mol^{-1}		Transicion[a]	T [b] / ºC	ΔH/kJ mol^{-1}
$[BF_2]_{1/2}(12/12)$	Cr → I	60	65.6	**$[BF_2]_{1/3}(12/12)$**	Cr → I	50	58.2
$[BF_2]_{1/2}(14/14)$	Cr → I	72	85.3	**$[BF_2]_{1/3}(14/14)$**	Cr → I	62	114.6
$[BF_2]_{1/2}(16/16)$	Cr → I	80	118.8	**$[BF_2]_{1/3}(16/16)$**	Cr → I	74	169.1
$[BF_2]_{1/2}(18/18)$	Cr → I	80	88.3	**$[BF_2]_{1/3}(18/18)$**	Cr → I	77	155.9
$[BF_2]_{1/2}(12/14)$	Cr → I	64	33.3	**$[BF_2]_{1/3}(12/14)$**	Cr → I	60	[c]
$[BF_2]_{1/2}(12/16)$	Cr → I	72	93.2	**$[BF_2]_{1/3}(12/16)$**	Cr → I	70	107.0
$[BF_2]_{1/2}(12/18)$	Cr → I	62	40.5	**$[BF_2]_{1/3}(12/18)$**	Cr → I	65	50.9

[a] Cr = fase sólida, I = líquido isotrópico. [b] Temperatura del onset DSC. [c] Determinada por MOP

Los termogramas de DSC muestran únicamente un pico endotérmico asociado al proceso de fusión (figura 4.6). En el enfriamiento no se logró registrar el pico correspondiente a la cristalización en ninguno de los casos, dado que esta ocurre a temperaturas inferiores a 50 ºC, a las que el equipo empleado presenta limitaciones. No obstante, dicho proceso fue observado por MOP entre 35 y 50 ºC.

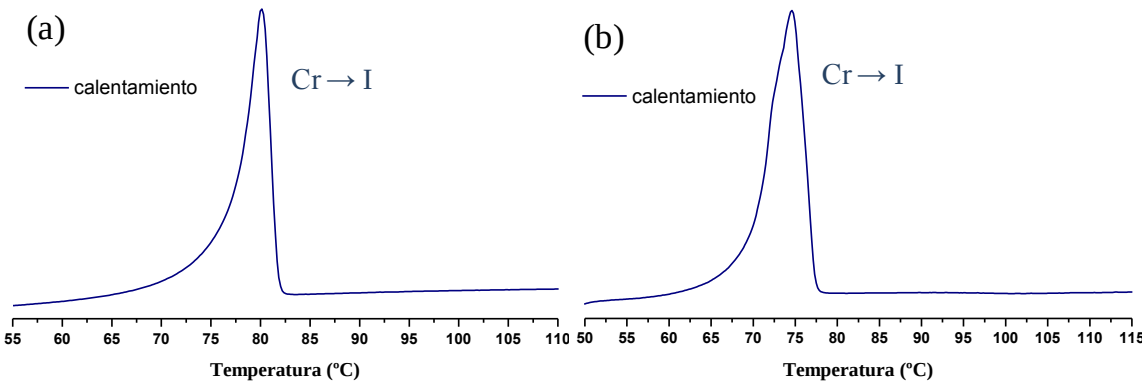


Figura 4.6 Termogramas de DSC de los compuestos **$[BF_2]_{1,2}$(16/16) (a)** y **$[BF_2]_{1,3}$(16/16) (b)**.

Al comparar las temperaturas de fusión de los complejos de las series **$[BF_2]_{1,2}$(*n*/*m*)** y **$[BF_2]_{1,3}$(*n*/*m*)** (figura 4.7), con tres y cuatro cadenas periféricas, respectivamente, se observa que son, en términos generales, inferiores en los segundos, hecho que sugiere que el incremento del número de cadenas produce un empaquetamiento cristalino menos favorable.

Por otra parte, en los compuestos con cadenas alquílicas de igual longitud (**$[BF_2]_{1,2}$(*n*/*n*)** y **$[BF_2]_{1,3}$(*n*/*n*)**, *n* = 12, 14, 16, 18), las temperaturas de fusión disminuyen con el descenso de la longitud, lo que indica una estabilización en el sólido para las especies de mayor longitud de cadenas, probablemente por el incremento de las interacciones de Van der Waals.

Sin embargo, la asimetría en la sustitución alquílica (**$[BF_2]_{1,2}$(*n*/*m*)** y **$[BF_2]_{1,3}$(*n*/*m*)**, *n* = 12; *m* = 14, 16, 18) da lugar a una variación no uniforme. Así, las temperaturas de fusión alcanzan un máximo hacia la mitad de la serie y a continuación descienden, hecho que indica que ambos factores, longitud y asimetría, actúan de forma inversa por lo que los compuestos intermedios, **$[BF_2]_{1,2}$(12/16)** y **$[BF_2]_{1,3}$(12/16)**, son los que presentan temperaturas de fusión más altas.

La ausencia de mesomorfismo en estas especies determina que la asimetría molecular no ha sido un factor útil para inducir comportamiento líquido-cristalino a diferencia del encontrado en los complejos portadores de ligandos dicetonato monocatenares asimétricamente sustituidos (capítulo 3), los cuales exhibieron mesofases B_1.

Es posible, por tanto, considerar que los sistemas contemplados portadores de tres o cuatro cadenas distribuidas de tal forma que una de ellas está en el grupo fenilo en la posición 1 del ligando mientras que las restantes se encuentran en el de la posición 3, dificultan la consecución de mesofases calamíticas pero que simultáneamente no generan

la suficiente ocupación espacial para dar lugar a moléculas discóticas que puedan ser apiladas en mesofases columnares.

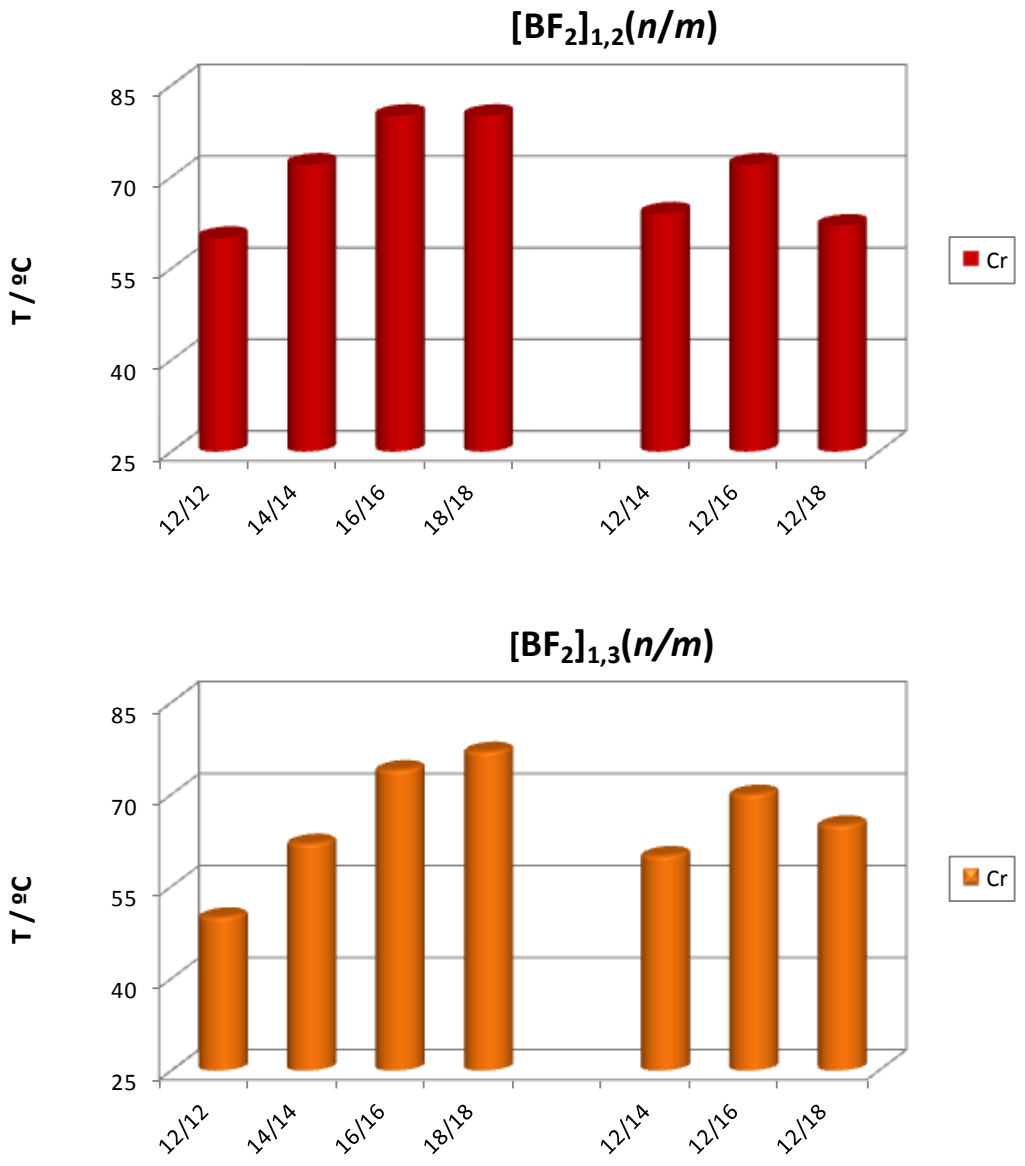


Figura 4.7 Diagramas de barras que representan las temperaturas de fusión de los complejos de los tipos **$[BF_2]_{1,2}$(*n*/*m*)** y **$[BF_2]_{1,3}$(*n*/*m*)**.

4.3.2 Complejos $[BF_2]_{2,3}(n/m)$

Todos los compuestos de tipo **$[BF_2]_{2,3}(n/m)$** fueron caracterizados como especies con comportamiento cristal líquido enantiotrópico. La 4.7 recopila las temperaturas de transición de fase para los derivados de esta serie.

Tabla 4.7 Transiciones de fase de los complejos **$[BF_2]_{2,3}(n/m)$** determinadas por DSC y MOP.

Compuesto	Transicion[a]	T [b] / ºC	ΔH/kJ mol^{-1}	Compuesto	Transicion[a]	T [b] / ºC	ΔH/kJ mol^{-1}
$[BF_2]_{2/3}$(12/12)	Cr → Col_h	45	19.7	**$[BF_2]_{2/3}$(12/14)**	Col_h → I	51	[c]
	Col_h → I	78	6.1		I → Col_h	41	[c]
	I → Col_h	66	[c]	**$[BF_2]_{2/3}$(12/16)**	Col_h → I	47	[c]
	Col_h → Cr	25	[c]		I → Col_h	39	[c]
$[BF_2]_{2/3}$(14/14)	Cr → Col_h	48	31.5	**$[BF_2]_{2/3}$(12/18)**	Col_h → I	53	[c]
	Col_h → I	71	0.7		I → Col_h	48	[c]
	I → Col_h	56	[c]	**$[BF_2]_{2/3}$(14/12)**	Col_h → I	48	[c]
	Col_h → Cr	27	[c]		I → Col_h	38	[c]
$[BF_2]_{2/3}$(16/16)	Cr → Col_h	54	87.3	**$[BF_2]_{2/3}$(14/16)**	Col_h → I	51	[c]
	Col_h → I	66	0.7		I → Col_h	43	[c]
	I → Col_h	65	[c]	**$[BF_2]_{2/3}$(14/18)**	Col_h → I	50	[c]
	Col_h → Cr	30	[c]		I → Col_h	41	[c]
$[BF_2]_{2/3}$(18/18)	Cr → Col_h	60	87.8	**$[BF_2]_{2/3}$(16/12)**	Col_h → I	45	[c]
	Col_h → I	66	[c]		I → Col_h	21	[c]
	I → Col_h	54	[c]	**$[BF_2]_{2/3}$(16/14)**	Col_h → I	48	[c]
	Col_h → Cr	49	[c]		I → Col_h	25	[c]
				$[BF_2]_{2/3}$(16/18)	Col_h → I	43	[c]
					I → Col_h	35	[c]

[a] Cr = fase sólida, Col_h, mesofase columnar hexagonal, I = líquido isotrópico. [b] Temperatura del onset DSC. [c] Determinada por MOP

Las observaciones efectuadas en el MOP permitieron, en todos los casos, identificar indudablemente las mesofases como columnares hexagonales (Col_h) de acuerdo con sus texturas ópticas. Durante el calentamiento los compuestos **$[BF_2]_{2,3}(n/n)$** con n = 12, 14, 16 y 18 funden a partir de la fase sólida inicial para dar lugar a una fase fluida birrefringente (figura 4.8a).

No obstante, los compuestos que presentan asimetría en longitud de las cadenas sustituyentes, **$[BF_2]_{2,3}(n/m)$**, n = 12, 14, 16; m = 12 – 18, exhiben esta fase fluida a temperatura ambiente. En el ciclo de enfriamiento desde la fase isotrópica en todos los casos se observan texturas ópticas que implican regiones pseudocónico-focales (figura 4.8b – 4.8d) y mosaico con defectos lineales birrefringentes (figuras 4.8e y 4.8f) que justifican la asignación de la mesofase como columnar hexagonal.[25,33,36-38]

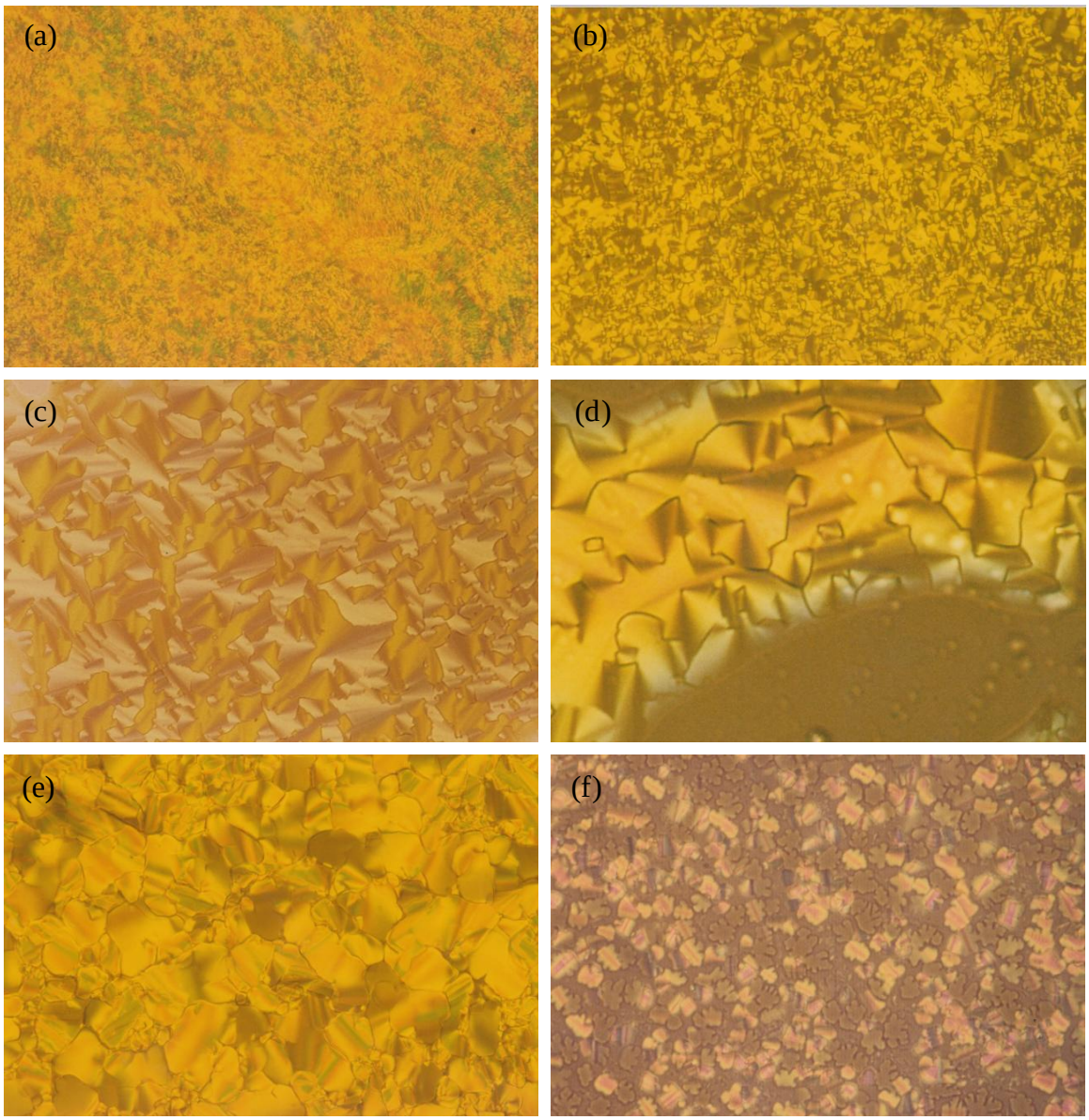


Figura 4.8 Micrografías bajo luz polarizada mostrando las mesofases Col_h de **$[BF_2]_{2,3}$(16/16)** a 60 ºC en el calentamiento **(a)**, **$[BF_2]_{2,3}$(16/16)** a 57 ºC en el enfriamiento **(b)**, **$[BF_2]_{2,3}$(14/14)** a 57 ºC en el enfriamiento **(c)**, **$[BF_2]_{2,3}$(16/16)** a 56 ºC en el enfriamiento **(d)**, **$[BF_2]_{2,3}$(16/16)** a 59 ºC en el enfriamiento **(e)** y **$[BF_2]_{2,3}$(14/12)** a 36 ºC en el enfriamiento **(f)**.

Sin embargo, debido a las bajas temperaturas de transición que presentan las especies, no fue posible lograr información de utilidad a partir de los termogramas de DSC por las propias limitaciones de medida impuestas por el equipo. Sólo para los complejos **$[BF_2]_{2,3}$(*n*/*n*)** (*n* = 12, 14, 16, 18) fue posible registrar termogramas que aportaran datos de interés. Así, en estos casos, en el calentamiento se observaron dos picos endotérmicos correspondientes a las transiciones de fase de fusión y *clearing* (figura 4.9), en acuerdo con la observación por MOP.

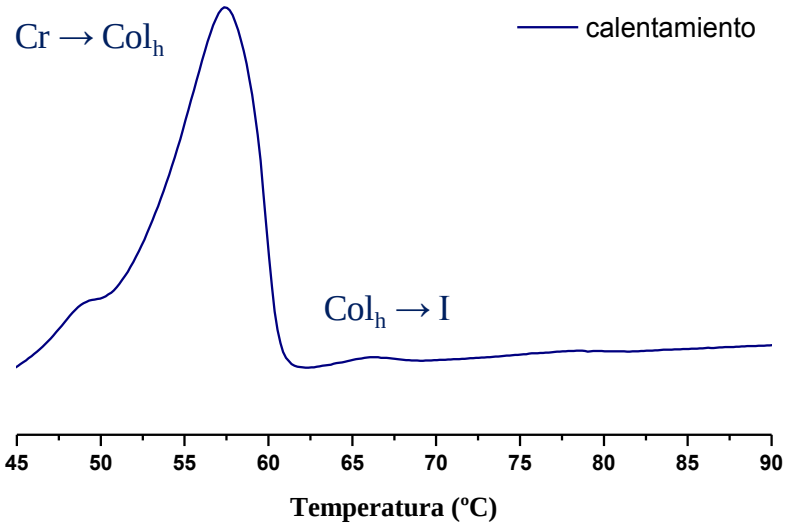


Figura 4.9 Termograma de DSC del compuesto **[BF$_2$]$_{2,3}$(16/16)**.

En relación con el estudio térmico de los complejos que contienen cinco cadenas alquílicas periféricas, los resultados revelan dos tipos diferentes de comportamiento.

El primero corresponde al de los compuestos **[BF$_2$]$_{2,3}$(*n*/*n*)**, que presentan la misma longitud en todas sus cadenas sustituyentes. En el calentamiento, estas especies exhiben mesomorfismo columnar con un intervalo de temperaturas de entre 45 y 78 ºC y en el enfriamiento la mesofase se mantiene hasta prácticamente temperatura ambiente a la que tiene lugar la cristalización (tabla 4.7).

De nuevo se establece que el aumento de la longitud de las cadenas alquílicas parece favorecer un empaquetamiento más efectivo en el sólido, con el consiguiente incremento de las temperaturas de fusión (figura 4.10). Sin embargo la variación en las temperaturas de *clearing* fue opuesta, sugiriendo que la presencia de cadenas más largas obstaculiza las interacciones moleculares que tienden a estabilizar la mesofase, probablemente debido al incremento de la movilidad. Como consecuencia el intervalo más amplio de existencia de la mesofase se ha encontrado para el compuesto **[BF$_2$]$_{2,3}$(12/12)**.

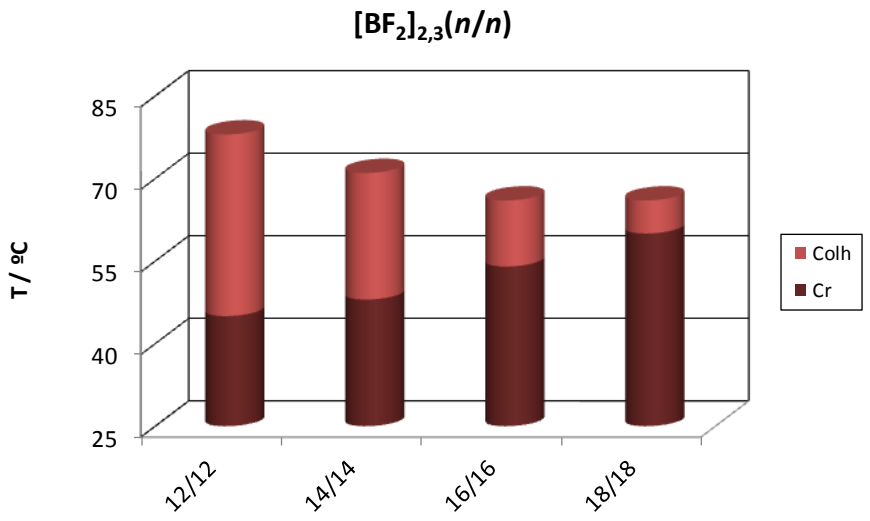


Figura 4.10 Diagrama de barras con los intervalos de existencia de las distintas fases de los compuestos **$[BF_2]_{2,3}$(*n*/*n*)** en el calentamiento.

Para los compuestos restantes de la familia, con un grado más extenso de asimetría molecular (**$[BF_2]_{2,3}$(*n*/*m*)**, *n* = 12, 14, 16; *m* = 12 – 18), el comportamiento cristal líquido fue observado a temperatura ambiente y mantenido hasta aproximadamente 50 ºC durante el proceso de calentamiento, temperatura a la cual se produce la isotropización. En el enfriamiento, sin embargo, no se observó la cristalización, de acuerdo con la estabilidad de la mesofase a temperatura ambiente.

Como resultado relevante, destacar de nuevo que en este tipo de complejos que contienen cinco cadenas periféricas, la asimetría molecular ha sido un factor importante para lograr disminuir las temperaturas de fusión.[39]

Al analizar las temperaturas de *clearing*, que se encuentran en un intervalo de 43 – 53 ºC, se han observado, de nuevo, dos tendencias diferentes. Para los compuestos **$[BF_2]_{2,3}$(12/*m*)** la temperatura más alta se encuentra en el derivado más asimétrico, **$[BF_2]_{2,3}$(12/18)**, (figura 4.11a). Sin embargo en las otras dos series, **$[BF_2]_{2,3}$(14/*m*)** y **$[BF_2]_{2,3}$(16/*m*)**, la presencia de dos cadenas de mayor longitud, con 14 ó 16 átomos de carbono en el anillo en posición 1, da lugar a una variación diferente, de forma que la máxima temperatura se encuentra para los complejos intermedios de cada serie **$[BF_2]_{2,3}$(14/16)** y **$[BF_2]_{2,3}$(16/14)**, respectivamente (figuras 4.11b y 4.11c). Esta tendencia, análoga a la ya comentada en las temperaturas de fusión de los compuestos **$[BF_2]_{1,2}$(*n*/*m*)** y **$[BF_2]_{1,3}$(*n*/*m*)**, de nuevo implica que los mejores resultados se alcancen en la situación de compromiso entre la longitud y la asimetría molecular.

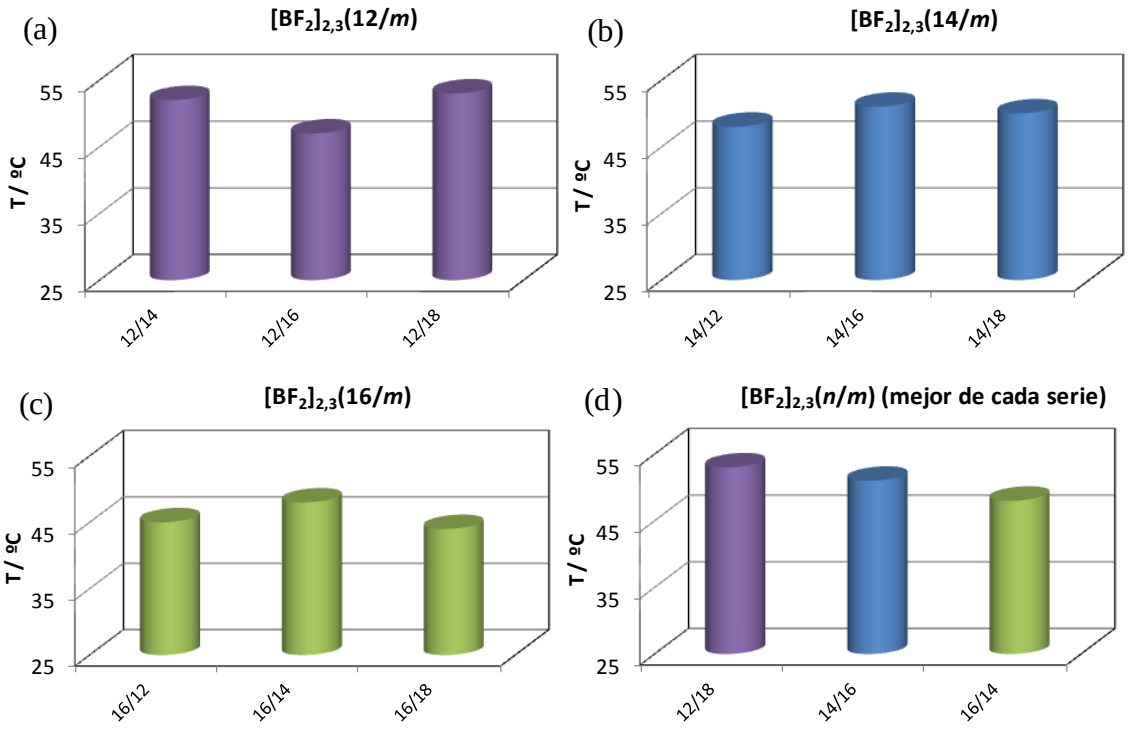


Figura 4.11 Diagramas de barras con los intervalos de existencia de las mesofases Col_h de los compuestos **$[BF_2]_{2,3}$(*n*/*m*)** en el calentamiento.

Sobre esta base, parece que, aunque en términos generales la asimetría conduce a la expansión del intervalo de estabilidad de la mesofase por el incremento de la temperatura de *clearing*, la presencia simultánea de cadenas largas (n = 14, 16; m > 16) en ambas posiciones constituye un impedimento para su estabilización. En resumen, si seleccionamos los compuestos **$[BF_2]_{2,3}$(12/18)**, **$[BF_2]_{2,3}$(14/16)** y **$[BF_2]_{2,3}$(16/14)** como los mejores materiales mesomórficos podemos concluir que el incremento de la asimetría contribuye a la estabilización de la mesofase, si bien este factor está limitado a la presencia de cadenas flexibles menos largas (figura 4.11d).

Estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable

Con el objeto de confirmar la identificación de las mesofases, se llevó a cabo un estudio de difracción de rayos X de polvo a ángulos bajos y temperatura variable del complejo **$[BF_2]_{2,3}$(16/16)**, seleccionado como ejemplo representativo.

La tabla 4.8 muestra los resultados obtenidos. El parámetro de red (a) se ha calculado siguiendo métodos descritos en la literatura.[4,6,36] Los valores de espaciado d calculados se han obtenido a partir del primer máximo (100) asumiendo una estructura hexagonal.

Tabla 4.8 Estudio por difracción de rayos X a temperatura variable para el compuesto **$[BF_2]_{2,3}$(16/16)**.

Compuesto	Fase	T[a] (ºC)	2θ (º)	*d* obs[b] (Å)	*d* calc[b] (Å)	[*hkl*][c]	Parámetro[d]
$[BF_2]_{2,3}$(16/16)	Col_h	50	3.3	26.6	26.6	100	a = 30.7 Å
			5.7	15.4	15.3	110	
			6.6	13.3	13.3	200	
			26.2	3.4	–	001	
			18.5	4.8	–	–	

[a] En el enfriamiento. [b] d_{obs} y d_{calc} son los espaciados medidos y calculados. [c] [*hkl*] son los índices de Miller
[d] El parámetro de red para la fase Col_h se calcula según: $a = 2\langle d_{100}\rangle/\sqrt{3}$, con $\langle d_{100}\rangle = [d_{100} + (\sqrt{3})d_{110} + (\sqrt{4})d_{200}]/3$

El difractograma a 50 ºC en el enfriamiento (figura 4.12) muestra un máximo intenso a 2θ = 3.3 º, correspondiente a la reflexión (100) seguido de dos picos agudos más débiles a 2θ = 5.7 y 6.6 º, que presentan una relación de espaciados de $1/\sqrt{3}$ y $1/\sqrt{4}$ respecto al del primero, y son asignados a las reflexiones (110) y (200). Este patrón es característico de un empaquetamiento hexagonal. El máximo ancho que aparece en la región de ángulos altos con un valor de espaciado de 3.4 Å correspondiente a la reflexión (001) se asigna al apilamiento π – π entre mesógenos vecinos dentro de las columnas, e indica que la mesofase es altamente ordenada ya que puede ser sugerido un orden a larga escala dentro de ellas.[36,40] Adicionalmente un pico ancho en la región de ángulos medios se relaciona con el movimiento fluido de las cadenas alquílicas.

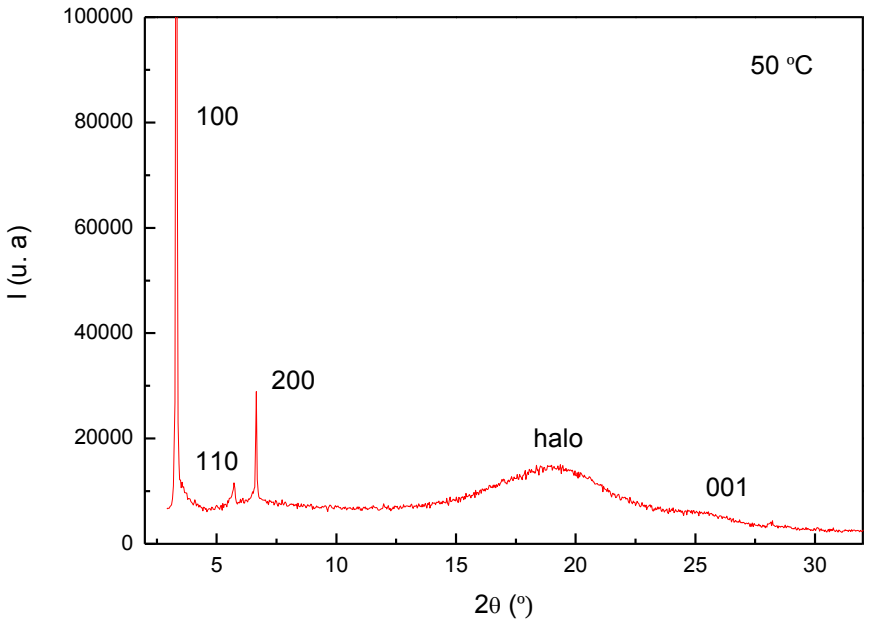


Figura 4.12 Difractograma de la especie **$[BF_2]_{2,3}$(16/16)** a 50 ºC en el enfriamiento.

Como ya se ha discutido, todos los complejos portadores de cinco cadenas periféricas, **[BF$_2$]$_{2,3}$(*n*/*m*)**, exhiben comportamiento cristal líquido columnar, mientras que, por el contrario, se ha evidenciado la ausencia de mesomorfismo de los derivados análogos de tres y cuatro cadenas, **[BF$_2$]$_{1,2}$(*n*/*m*)** y **[BF$_2$]$_{1,3}$(*n*/*m*)**.

Consecuentemente, este resultado debe estar relacionado con la mayor ocupación espacial determinada por las cinco cadenas, la cual debe ser suficientemente extensa para dar lugar a moléculas consideradas como hemidiscóticas. Éstas pueden agregarse para formar discos a través de interacciones $\pi - \pi$. Existen en la literatura ejemplos de este tipo de acoplamiento intermolecular que apoyan la propuesta indicada. En particular, esta forma complementaria entre dos hemidiscos ha sido descrita para un derivado de difluoruro de boro con un ligando de tipo acetilnaftolato.[41]

En relación con esta propuesta, la presencia de diez o más cadenas laterales en bis-(β-dicetonatos) de metales de transición, con geometría discótica, ha sido establecida como una estrategia exitosa para mejorar el comportamiento líquido-cristalino.[25]

Sobre esta base, proponemos para nuestros complejos de tipo **[BF$_2$]$_{2,3}$(*n*/*m*)**, entidades moleculares de diez cadenas producidas por acoplamiento de dos moléculas hemidiscóticas de cinco cadenas, que se ajustan a una geometría en forma de disco, lo cual permite alcanzar el mesomorfismo columnar (figura 4.13).

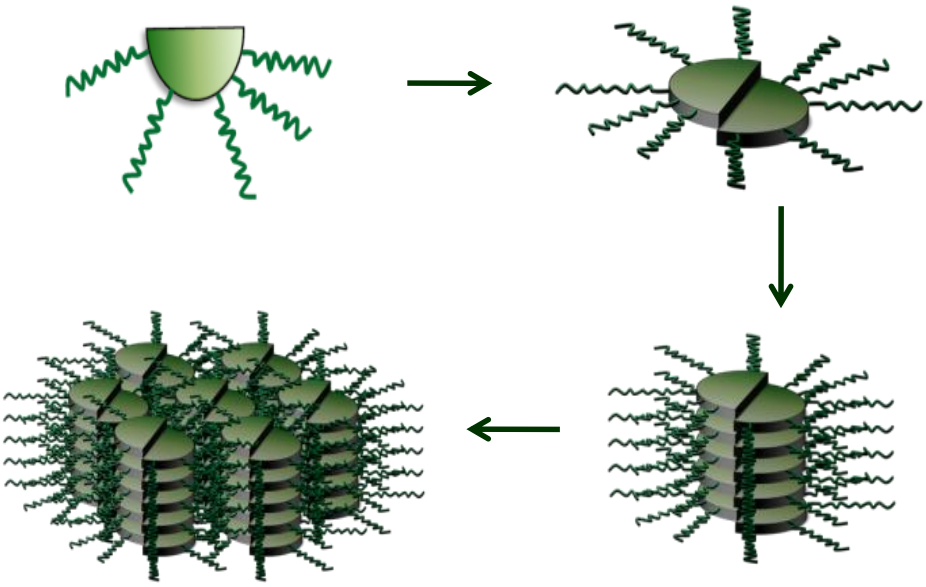


Figura 4.13 Representación esquemática sugerida para las mesofases Col$_h$ de los compuestos de tipo **[BF$_2$]$_{2,3}$(*n*/*m*)**.

4.4 Estudio fotofísico de los complejos de difluoruro de boro del tipo $[BF_2(OO^{R(n)x,R(m)y})]$, $[BF_2]_{x,y}(n/m)$

Todos los complejos **$[BF_2]_{x,y}(n/m)$** presentaron una intensa emisión fotoluminiscente en la región del verde. En la figura 4.14 se muestra una fotografía en la que se puede observar dicha emisión en disolución de un ejemplo representativo de cada familia bajo la radiación UV (λ_{exc} = 365 nm).

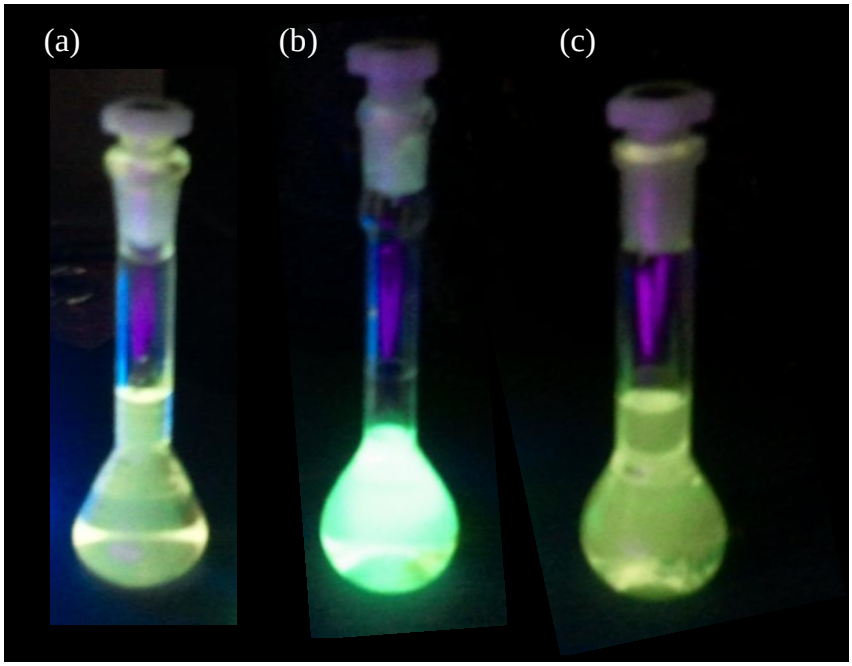


Figura 4.14 Disoluciones de los compuestos **$[BF_2]_{1,2}$(16/16) (a)**, **$[BF_2]_{1,3}$(16/16) (b)** y **$[BF_2]_{2,3}$(16/16) (c)** en diclorometano (concentración aproximadamente 10^{-5} M) (λ_{exc} = 365 nm).

Se realizó un estudio fotofísico general (tabla 4.9) sobre los compuestos **$[BF_2]_{1,2}$(16/16)**, **$[BF_2]_{1,3}$(16/16)**, **$[BF_2]_{2,3}$(16/16)**, **$[BF_2]_{2,3}$(18/18)**, **$[BF_2]_{2,3}$(12/14)** y **$[BF_2]_{2,3}$(16/14)**, pertenecientes a los distintos tipos de especies obtenidas.

Tabla 4.9 Caracterización fotofísica de los complejos en disolución de diclorometano y en estado sólido.

Compuesto	x + y	[C] / 10^{-6} M	$\lambda_{abs}^{max,a}$ / nm	ε^{b} / 10^4	λ_{em}^{disol} / nm	$\Delta\lambda^{g}$	Φ_F^{h}	λ_{em}^{solido} / nm
$[BF_2]_{1,2}$(16/16)	**3**	4.4	400	3.8	512[c]	112	0.09	469[c]
$[BF_2]_{1,3}$(16/16)	**4**	4.4	418	5.4	506[d]	88	0.29	475[d]
$[BF_2]_{2,3}$(16/16)	**5**	6.9	418	4.4	520[d]	102	0.03	543[d]
$[BF_2]_{2,3}$(18/18)	**5**	4.4	415	1.9	521[f]	106	0.05	559[e]
$[BF_2]_{2,3}$(12/14)	**5**	5.0	412	2.5	522[f]	110	0.02	568[e]
$[BF_2]_{2,3}$(16/14)	**5**	5.0	412	2.5	521[f]	109	0.03	547[f]

[a] Error estimado: ± 1 nm. [b] Coeficiente de absortividad molar en $Lmol^{-1}cm^{-1}$. [c] λ_{exc} = 400 nm; error estimado: ± 1 nm.
[d] λ_{exc} = 418 nm; error estimado: ± 1 nm. [e] λ_{exc} = 415 nm; error estimado: ± 1 nm. [f] λ_{exc} = 412 nm; error estimado: ± 1 nm.
[g] Desplazamiento de Stokes. [h] Determinado usando una disolución de *acridina yellow* en etanol absoluto como patrón (Φ_F = 0.47), error estimado: ± 5%.

En todos los casos, los espectros de absorción, excitación y emisión en disolución de diclorometano, y emisión en estado sólido mostraron un patrón semejante, y equivalente al que se presenta en la figura 4.15, para el compuesto **[BF$_2$]$_{2,3}$(16/16)**.

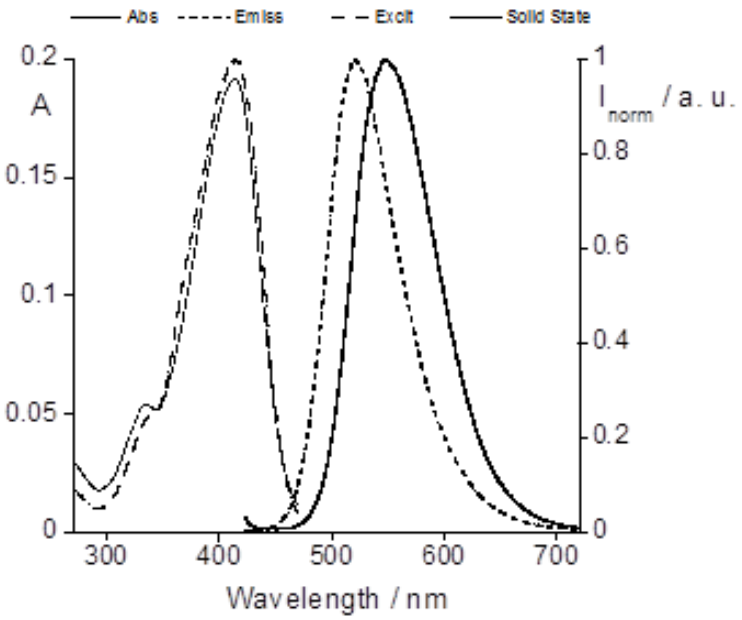


Figura 4.15 Espectros de absorción y espectros normalizados de excitación y emisión en disolución 6.9 × 10^{-6} M en diclorometano y emisión en estado sólido a temperatura ambiente del compuesto **[BF$_2$]$_{2,3}$(16/16)** (λ_{exc} = 418 nm).

Caracterización en disolución

Los espectros de absorción de disoluciones diluidas de los complejos (aproximadamente 4.0 – 7.0 × 10^{-6} M) en diclorometano exhiben una banda ancha e intensa centrada a aproximadamente 400 – 420 nm (ε = 1.9 – 5.4 × 10^4 L mol^{-1} cm^{-1}) (tabla 4.9), característica de las transiciones electrónicas π – π^* de los ligandos quelantes β-dicetonato.[14,42,43] Esta absorción no presenta variaciones significativas ni por efecto de la longitud de la cadena alquílica ni por el número de cadenas presentes en los compuestos, a excepción del derivado **[BF$_2$]$_{1,2}$(16/16)**. En todos los casos los espectros de absorción y excitación fueron coincidentes, lo cual confirma la ausencia de cualquier impureza en las muestras.

Los espectros de fluorescencia muestran una banda ancha en la región del verde con un máximo centrado entre 506 y 522 nm (tabla 4.9) cuya posición parece depender del número de cadenas alquílicas presentes, y es más baja para los derivados que contienen tres y cuatro cadenas alquiloxi periféricas que para los complejos portadores de cinco, resultado que se relaciona con el aumento del efecto electrodonante producido por el

mayor número de éstas. Por el contrario, la variación en la longitud de las cadenas alquílicas no produce ninguna modificación significativa sobre la banda de emisión.

Por otra parte, los valores de los rendimientos cuánticos de fluorescencia fueron notablemente más bajos que los obtenidos para los complejos con ligandos portadores de una cadena alquílica en cada sustituyente (capítulo 3), que eran de aproximadamente 0.95. Este efecto se corrobora también en los ejemplos estudiados (tabla 4.9) al observar la variación encontrada en los complejos, y particularmente mostrado para **$[BF_2]_{1,3}$(16/16)** y **$[BF_2]_{2,3}$(16/16)**, con valores de eficacia de fluorescencia de 0.29 y 0.03, respectivamente. En consecuencia, se deduce que la presencia de un mayor número de grupos flexibles conduce a un descenso del valor del rendimiento cuántico. Esto puede atribuirse a un incremento de los procesos de decaimiento no radiativos relacionado con una mayor movilidad en el estado excitado.[44] Al mismo tiempo, los sustituyentes que producen un impedimento estérico a la planaridad, reducen la movilidad de los electrones π, por tanto disminuyendo la eficiencia de fluorescencia de la molécula.[45]

Con el objetivo de descartar posibles efectos de agregación sobre los valores medidos de los rendimientos cuánticos, decidimos realizar nuevos experimentos a diferente dilución. Los resultados logrados para las especies **$[BF_2]_{2,3}$(12/14)** y **$[BF_2]_{2,3}$(16/14)** se recogen en la tabla 4.10.

Tabla 4.10 Rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_F) en disolución de diclorometano a diferentes concentraciones para los compuestos **$[BF_2]_{2,3}$(12/14)** y **$[BF_2]_{2,3}$(16/14)**.

Compuesto	Conc. / 10^{-6} M	Φ_F	Compuesto	Conc. / 10^{-6} M	Φ_F
$[BF_2]_{2,3}$(12/14)	6.5	0.021	**$[BF_2]_{2,3}$(16/14)**	8.5	0.034
	5.0	0.020		7.5	0.032
	3.0	0.019		6.0	0.031

Es evidente que los valores encontrados de los rendimientos cuánticos de fluorescencia de dichos complejos disminuyen al aumentar la dilución, lo que permite desestimar la existencia de efectos de agregación de los complejos en disolución.

Caracterización en estado sólido

Los espectros de emisión en estado sólido de los complejos exhiben un patrón similar al de los observados en disolución, y consisten en una banda ancha centrada a 469 – 568 nm (tabla 4.9 y figura 4.15), que presenta una variación similar en función del número de cadenas. Sin embargo, cabe destacar que la banda de emisión se encuentra desplazada hacia el azul respecto a la observada en disolución para los compuestos que contienen tres y cuatro cadenas flexibles, mientras que ocurre un desplazamiento hacia el rojo para los

complejos pentacatenares. En este contexto, es de interés mencionar que, en general, la transición desde el estado excitado de menos energía al nivel fundamental conlleva un desplazamiento hipsocrómico para los sistemas que presentan una amplia planaridad con respecto a aquélla de los sistemas menos planos.[45]

Por tanto, se puede sugerir que los compuestos aquí estudiados portadores de cinco cadenas deben presentar una estructura más plana en estado sólido que en disolución, mientras que una situación inversa se debe esperar para aquéllos con un menor número de cadenas periféricas.

Por otra parte, dada la naturaleza líquido-cristalina de los compuestos de tipo **[BF$_2$]$_{2,3}$(*n*/*m*)**, el interés de conocer si la probada emisión fotoluminiscente se mantiene en la mesofase llevó a examinar la respuesta emisiva a temperatura variable. Para ello se estudiaron los espectros de emisión del complejo **[BF$_2$]$_{2,3}$(16/16)** a diferentes temperaturas desde la fase sólida hasta el líquido isotrópico (figura 4.16).

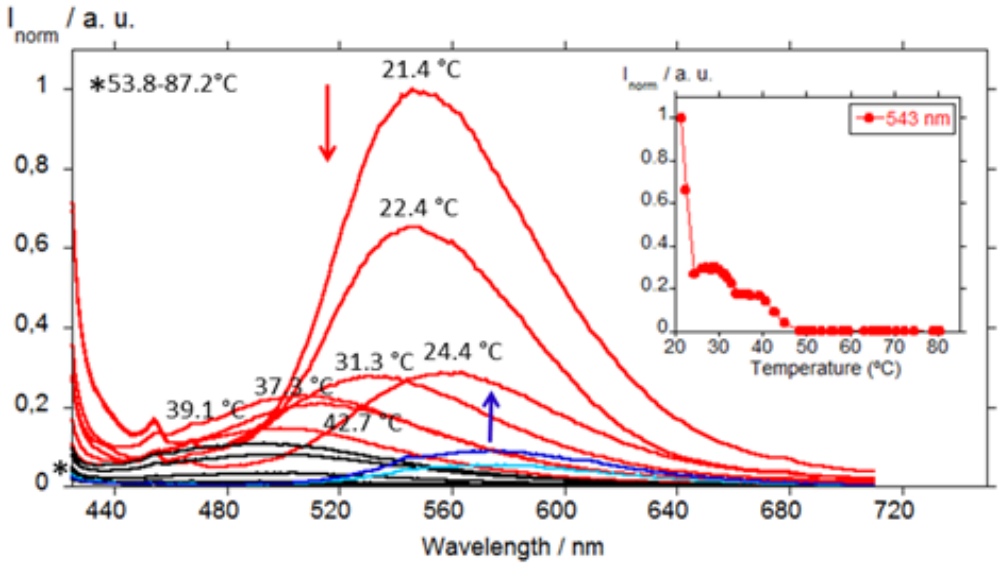


Figura 4.16 Espectros normalizados de emisión del compuesto **[BF$_2$]$_{2,3}$(16/16)** en función de la temperatura en estado sólido (λ_{exc} = 418 nm). Los valores de temperatura en el enfriamiento son 20 y 0 ºC. En el *inset* se representa la intensidad de emisión a λ = 543 nm en función de la temperatura en el calentamiento.

En el calentamiento, la intensidad de la banda de fluorescencia centrada a 543 nm desciende rápidamente desde 21.4 a 24.4 ºC si bien su forma y posición se mantienen en este breve intervalo de temperatura. A continuación, el máximo de emisión muestra un desplazamiento hacia menores longitudes de onda, lo que indica que el estado excitado se ha modificado. Desafortunadamente, al alcanzar la mesofase, la fluorescencia prácticamente desaparece, efecto que llega a su totalidad a la temperatura del líquido isotrópico. Durante el enfriamiento la emisión se recupera ligeramente pero alcanzando únicamente un 8% de la intensidad de fluorescencia inicial.

4.5 Conclusiones

- El diseño de nuevos complejos de tipo **difluoruro de boro-β-dicetonato** basados en ligandos 1,3-alquiloxifenil-propano-1,3-dionato **policatenares**, con **tres**, **cuatro**, o **cinco cadenas periféricas distribuidas asimétricamente**, ha permitido determinar la adecuación de los últimos para lograr **materiales bifuncionales con comportamiento cristal líquido y luminiscentes**.

- Al contrario que los complejos análogos portadores de sustituyentes monocatenares, que presentaron mesofases *bent-core*, la presencia de tres o cuatro cadenas no resultó idónea para lograr mesofases de este tipo ni suficiente para obtener mesógenos discóticos, independientemente de la asimetría introducida en estos sistemas.

- Sin embargo, la presencia de **cinco cadenas asimétricamente distribuidas** (dos y tres cadenas en cada sustituyente aromático del ligando) constituye el requerimiento para originar **moléculas hemisdiscóticas** que se disponen en **columnas** a través de interacciones $\pi - \pi$, lo que se relaciona con el **mesomorfismo columnar** que muestran estos complejos.

- La inclusión de un grado adicional de asimetría en estos complejos pentacatenares referente a la longitud alquílica de las cadenas, conlleva a **mesofases** que se alcanzan a **temperatura ambiente**, y con un intervalo de estabilidad que se amplía al **incrementarse la asimetría**, siempre que se mantenga la presencia de cadenas cortas en uno de los sustituyentes.

- Todos los complejos exhibieron una **naturaleza fluorescente** en la **región del verde** en **disolución** y **verde o amarillo** en estado **sólido**, independientemente de la longitud y el **número de cadenas**, si bien, el descenso de éste fue determinante para lograr **mayores valores del rendimiento cuántico** de fluorescencia.

- Como conclusión relevante, destacar que hemos logrado nuevos **materiales moleculares bifuncionales con propiedades emisivas y mesomorfismo columnar a temperatura ambiente**. La **asimetría** ha sido un factor determinante, de nuevo, para lograr **inducir** y **modular** el **comportamiento líquido-cristalino**.

4.6 Referencias

1 S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana*, 1977, **9**, 471.

2 H. K. Dambal, C. V. Yelamaggad, *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**, 186.

3 A. S. Achalkumar, C. V. Yelamaggad, *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**, 7108.

4 K. Venkatesan, P. H. J. Kouwer, S. Yagi, P. Mueller, T. M. Swager, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 400.

5 C. V. Yelamaggad, A. S. Achalkumar, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 7071.

6 S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hagele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 4832.

7 M. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M. M. Nielsen, M. Watson, K. Mullen, H. D. Chanzy, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 495; W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, K. Mullen, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 684; L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkotter, K. Mullen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science*, 2001, **293**, 1119; S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 83; R. Schmidt, J. H. Oh, Y. S. Sun, M. Deppisch, A. M. Krause, K. Radacki, H. Braunschweig, M. Konemann, P. Erk, Z. A. Bao, F. Wurthner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6215.

8 B. A. Gregg, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 1586; L. F. Li, S. W. Kang, J. Harden, Q. J. Sun, X. L. Zhou, L. M. Dai, A. Jakli, S. Kumar, Q. Li, *Liq. Cryst.*, 2008, **35**, 233; S. X. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. L. Pang, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7390; J. Nelson, *Science*, 2001, **293**, 1059.

9 T. Hassheider, S. A. Benning, H. S. Kitzerow, M. F. Achard, H. Bock, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 2060.

10 T. Christ, B. Glusen, A. Greiner, A. Kettner, R. Sander, V. Stumpflen, V. Tsukruk, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 48; I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, J. Farenc, R. Mamy, H. Bock, J. Ip, T. P. Nguyen, *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**, 5442; S. Benning, H. S. Kitzerow, H. Bock, M. F. Achard, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**, 901.

11 U. Rohr, P. Schlichting, A. Bohm, M. Gross, K. Meerholz, C. Brauchle, K. Mullen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 1434; A. Sautter, C. Thalacker, F. Wurthner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 4425; B. R. Kaafarani, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 378.

12 S.-H. Liu, M.-S- Lin, L.-Y. Chen, Y.-H. Hong, C.-H- Tsai, C.-C. Wu, A. Poloek, Y. Chi, C.-A. Chen, S. H. Chen, H.-F. Hsu, *Org. Electron.*, 2011, **12**, 15

13 O. A. Turanova, G. G. Garifzyanova, A. N. Turanov, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, **80**, 2317.

14 N. M. D. Brown, P. Bladon, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 526.

15 V. E. Karasev, O. A. Korotkikh, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1985, **30**, 1290; V. E. Karasev, O. A. Korotkikh, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1986, **31**, 869; Y. L. Chow, X. Cheng, C. I. Johansson, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1991, **57**, 247.

16 E. Cogne-Laage, J. F. Allemand, O. Ruel, J. B. Baudin, V. Croquette, M. Blanchard-Desce, L. Jullien, *Chem.-Eur. J.*, 2004, **10**, 1445.

17 K. Ono, K. Yoshikawa, Y. Tsuji, H. Yamaguchi, R. Uozumi, M. Tomura, K. Taga, K. Saito, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 9354.

18 M. J. Mayoral, P. Ovejero, M. Cano, G. Orellana, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 377.

19 M. Benstead, G. H. Mehl and R. W. Boyle, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 3573; A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 4891; A. Costela, I. Garcia-Moreno, M. Pintado-Sierra, F. Amat-Guerri, R. Sastre, M. Liras, F. L. Arbeloa, J. B. Prieto, I. L. Arbeloa, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 8118; A. Costela, I. Garcia-Moreno, M. Pintado-Sierra, F. Amat-Guerri, M. Liras, R. Sastre, F. L. Arbeloa, J. B. Prieto, I. L. Arbeloa, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2008, **198**, 192.

20 C. Peters, A. Billich, M. Ghobrial, K. Hogenauer, T. Ullrich, P. Nussbaumer, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 1842; S. C. Dodani, Q. W. He, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 18020; D. W. Domaille, L. Zeng, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1194.

21 J. Roncali, P. Leriche and A. Cravino, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2045; T. Rousseau, A. Cravino, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel, J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2298; T. Rousseau, A. Cravino, E. Ripaud, P. Leriche, S. Rihn, A. De Nicola, R. Ziessel, J. Roncali, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5082.

22 M. Liras, J. B. Prieto, M. Pintado-Sierra, F. L. Arbeloa, I. Garcia-Moreno, A. Costela, L. Infantes, R. Sastre, F. Amat-Guerri, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 4183; I. Garcia-Moreno, D. K. Zhang, A. Costela, V. Martin, R. Sastre, Y. Xiao, *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**, 073105; M. J. Ortiz, I. Garcia-Moreno, A. R. Agarrabeitia, G. Duran-Sampedro, A. Costela, R. Sastre, F. L. Arbeloa, J. B. Prieto, I. L. Arbeloa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 7804.

23 F. Camerel, L. Bonardi, M. Schmutz, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4548; F. Camerel, L. Bonardi, G. Ulrich, L. Charbonniere, B. Donnio, C. Bourgogne, D. Guillon, P. Retailleau, R. Ziessel, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 5009; M. M. Sartin, F. Camerel, R. Ziessel, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 10833.

24 K. Ohta, H. Ema, H. Muroki, I. Yamamoto, K Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1987, **147**, 61; S. N. Poelsma, A. H. Servante, F. P. Fanizzi, P. M. Maitlis, *Liq.*

Cryst., 1994, **16**, 675; H. Zheng, B. Xu, T. M. Swager, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 907; C. K. Lai, H.-B. Pan, L.-F. Yang, K.-T. Liu, *Liq. Cryst.*, 2001, **28**, 97.

25 H. Zheng, C. K. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 2067.

26 P.-C. Fan, C. K. Lai, *J. Chin. Chem. Soc.*, 1996, **43**, 337.

27 C.-W. Chien, K.-T. Liu, C. K. Lai, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 1588.

28 J. Barberá, C. Cativiela, J. L. Serrano, M. M. Zurbano, *Adv. Mater.*, 1991, **3**, 602.

29 H. Zheng, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 761.

30 S. T. Trzaska, H. Zheng, T. M. Swager, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 130.

31 J. Barbera, C. Cativiela, J. L. Serrano, M. M. Zurbano, *Liq. Cryst.*, 1992, **11**, 887.

32 H. Strzelecka, C. Jallabert, M. Veber, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **156**, 347.

33 A. G. Serrette, C. K. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 2252.

34 E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, 4th ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 2009.

35 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2009.

36 H. Gallardo, M. Ferreira, A. A. Vieira, E. Westphal, F. Molin, J. Eccher, I. H. Bechtold, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 9491; C. Cuerva, J. A. Campo, P. Ovejero, M. R. Torres, M. Cano, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 8849.

37 Y. C. Lin, C. K. Lai, Y. C. Chang, K. T. Liu, *Liq. Cryst.*, 2002, **29**, 237.

38 C. K. Lai, C. H. Tsai, Y. S. Pang, J. *Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1355.

39 J. P. Rourke, F. P. Fanizzi, D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 3009; T. Kaharu, R. Ishii, S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1349; B. Donnio, D. W. Bruce, *Struct. Bond.*, 1999, **95**, 193.

40 K. Kishikawa, S. Furusawa, T. Yamaki, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 1597; S. T. Trzaska, T. M. Swager, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 438.

41 B. V. Bukvetskii, E. V. Fedorenko, A. G. Mirochnik, V. E. Karasev, *J. Struct. Chem.*, 2006, **47**, 56.

42 M. J. Mayoral, P. Ovejero, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Oliveira, B. Pedras, C. Lodeiro, M. Cano, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 1255.

43 R. J. Lavallee, B. J. Palmer, R. Billing, H. Hennig, G. Ferraudi, C. Kutal, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5552; F. D. Lewis, G. D. Salvi, D. R. Kanis, M. A. Ratner, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1251.

44 K. K. Rohatgi-Mukerjee, *Fundamentals of Photochemistry*, Jadavpu University, Calcuta, Wiley Eastern Limited, 1992.

45 J. Cornil, D. A. dos Santos, X. Crispin, R. Silbey, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1289.

5

COMPLEJOS DE BORODIFLUORURO CON LIGANDOS β,δ-TRICETONATO

Continuando en la línea de trabajo expuesta en los dos capítulos anteriores, se amplía ahora el estudio al de especies relacionadas con ligandos quelantes dadores por oxígeno que contienen un *core* policetona. Así, en éste capítulo se describe la síntesis y caracterización de nuevos complejos de borodifluoruro con ligandos del tipo β,δ-tricetona (1,3,5-pentanotriona) portadores de sustituyentes alquiloxifenilo. En todos los compuestos obtenidos se ha observado el buscado comportamiento cristal líquido junto con la emisión fluorescente en estado sólido y en disolución. Las propiedades mesomórficas se han determinado por la presencia de dos, cuatro o seis cadenas flexibles en la periferia molecular, mostrando los complejos mesofases SmC, SmA, Col_L o Col_h en función del tipo de sustitución en los ligandos. Así mismo, las propiedades fotofísicas también dependen del control del ligando, dando lugar a una emisión fluorescente que exhibe su máximo en distintas regiones del espectro y que, en estos casos se mantiene en la mesofase. Adicionalmente, los nuevos derivados se comportan como sensores químicos frente a diversos iones metálicos.

5.1 Introducción, antecedentes y objetivos

En el contexto de los considerados materiales *soft*, resulta de elevado interés lograr un diseño molecular que conduzca a una mejora de las propiedades y, en consecuencia, permita una mayor aplicabilidad en diferentes dispositivos.[1]

El estudio de los complejos luminiscentes del tipo BF_2-β-dicetonato descrito en los capítulos 3 y 4 ha permitido probar la eficacia de la complejación del fragmento difluoruro de boro a ligandos quelantes del tipo 1,3-propanodiona portadores de sustituyentes alquiloxifenilo de cadena extensa para la inducción y modulación del mesomorfismo.

Concretamente, se ha establecido que sustitución asimétrica en los ligandos fue determinante para la consecución de cristales líquidos *bent-core* que adicionalmente presentaron una intensa fluorescencia en la región del azul (capítulo 3). Sin embargo, las altas temperaturas de transición necesarias para alcanzar las mesofases motivaron efectuar modificaciones del diseño molecular que se dirigieron hacia lograr materiales luminiscentes con un ordenamiento líquido-cristalino columnar[2], lo que junto con las interesantes propiedades electrónicas de estas fases[3] debería incrementar su aplicabilidad.[4-6] Sobre esta base, en el capítulo 4 se describieron complejos en los que el empleo de β-dicetonas con sustitución policatenar fue una estrategia exitosa para lograr mesofases columnares a temperatura ambiente.

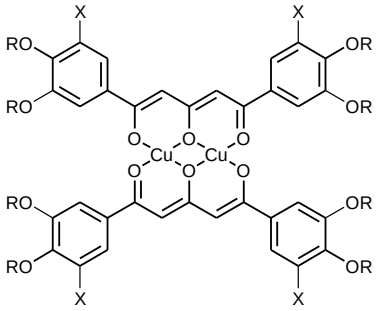
Siguiendo estos resultados, se recogen en este capítulo los resultados de la extensión de este estudio al de nuevos complejos de difluoruro de boro con ligandos alquiloxifenil-β,δ-tricetona portadores de grupos aromáticos con sustitución mono y policatenar.

Existen antecedentes sobre compuestos de coordinación no mesogénicos con ligandos tipo policetonato, principalmente llevados a cabo por los grupos de Lintvedt[7] y Fenton,[8] que ponen de manifiesto la amplia variedad de modos de coordinación y propiedades físicas de los mismos. El mayor interés se ha generado en la formación de complejos bimetálicos homo y heteronucleares, en los que la proximidad alcanzada por los centros metálicos gracias a la estructura originada por el ligando induce propiedades como un fuerte acoplamiento magnético o propiedades redox particulares.[7,9]

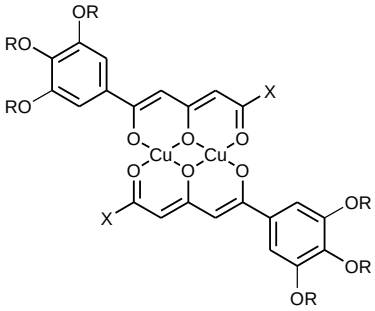
Sin embargo en el campo de los metalomesógenos, los ligandos de tipo policetonato han sido poco utilizados, si bien el grupo de Swager, y, posteriormente, Lai y colaboradores han descrito complejos mesogénicos de Cu(II) o VO(II) con policetonatos portadores de grupos sustituyentes aromáticos y cadenas extensas.[10-14]

La extensión del *core* molecular ha conducido, en general, a la obtención de complejos que presentan fuertes asociaciones intermoleculares así como una gran riqueza de estructuras y mesofases de tipo columnar.

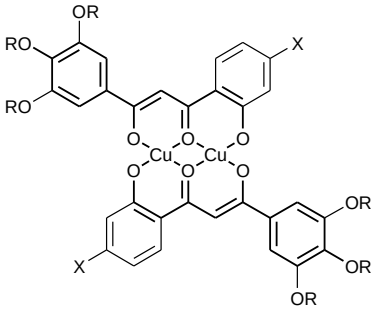
La figura 5.1 recopila las especies descritas más relevantes, así como su mesomorfismo.



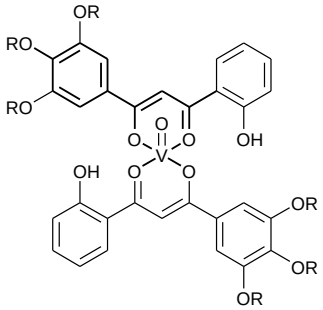
(**a**) X = H; R = C_nH_{2n+1}
(**b**) X = OR; R = C_nH_{2n+1}



(**c**) X = CH_3; R = C_nH_{2n+1}
(**d**) X = CF_3; R = C_nH_{2n+1}



(**e**) X = H; R = C_nH_{2n+1}
(**f**) X = OR; R = C_nH_{2n+1}



(**g**) R = C_nH_{2n+1}

Metal	Tipo	*n*	Mesomorfismo[a]				
Cu^{2+}	**a**	7, 10, 16	$\mathbf{Col_h}$	170 - 255	→	135 - 187	[11]
	b	5, 6, 7, 8, 10	$\mathbf{Col_r}$	173 - 211	→	67 - 181	[11]
		12, 14, 16	$\mathbf{Col_h}$	55 - 164	→	73 - 140	[11]
	c	5, 6, 7, 8, 10, 12, 14, 16	$\mathbf{Col_h}$	141 - 265	→	91 - 178	[11]
	d	10, 14	$\mathbf{Col_h}$	156 - 221	→	123 - 205	[11]
	e	5, 6, 7, 8, 10, 12, 14	$\mathbf{Col_h}$	237 - 242	→	76 - 190	[13]
	f	6, 7, 8, 10	$\mathbf{Col_h}$	112 - 230	→	86 - 215	[13]
VO^{2+}	**g**	5, 6, 7, 8, 10, 12, 14	$\mathbf{Col_h}$	178 - 199	→	50 - 160	[14]

[a] Existencia de la mesofase (ºC) en el calentamiento para los compuestos de menor y mayor *n*.

Figura 5.1. Complejos con ligandos β,δ-tricetonato previamente descritos junto con su mesomorfismo.

Todos estos compuestos (**a-g**) presentaron mesomorfismo de tipo columnar de acuerdo con su forma discótica de los compuestos, y con temperaturas de transición de fase que disminuyen al aumentar la longitud de las cadenas alquílicas y el número de grupos flexibles en la periferia molecular.

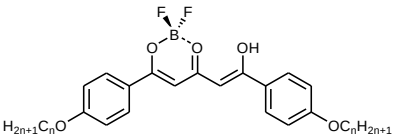
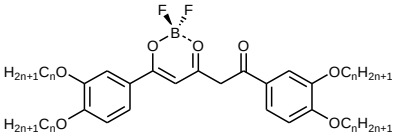
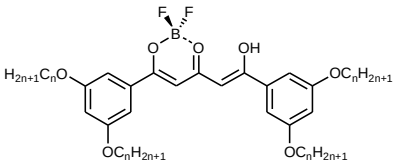
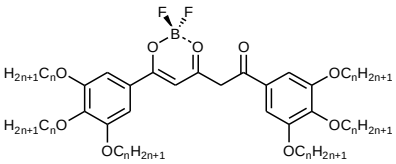
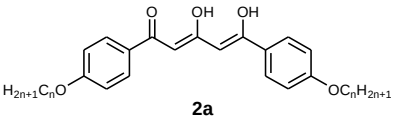
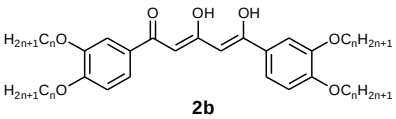
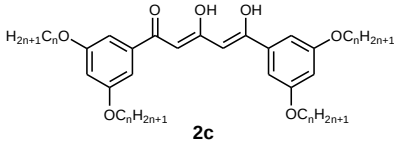
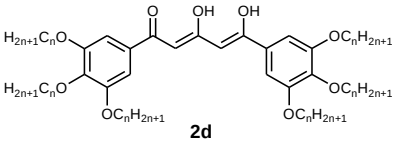
Así, los complejos de las clases **a** y **b** presentaron menores temperaturas de transición que las de los tipos **c** y **d,** y, dentro de cada clase, los mejores resultados se obtienen en los compuestos más sustituidos. Se evidenció también que una mayor rigidez en el *core* del ligando, que implica una mayor efectividad de la conjugación π, condujo a menores temperaturas de transición en los complejos (**e** y **f** presentan los mejores resultados de entre los compuestos de cobre).

Considerando estos antecedentes, el objetivo de nuestro trabajo se centró en utilizar, frente al fragmento difluoruro de boro, ligandos del tipo β,δ-tricetona en los que el establecimiento de nuevas geometrías así como los efectos de la presencia de un *core*

molecular más amplio, el incremento de la polarización molecular y la extensión de la conjugación π deberían ser factores de utilidad para lograr diferentes especies mesomórficas. Se planteó también evaluar la influencia del empleo de sistemas policatenares para conseguir disminuir las temperaturas de transición de fase.

En particular, en este capítulo se describe la síntesis y caracterización de cuatro tipos de complejos (**1a**–**1d**), que han sido clasificados de acuerdo con el número y posición de las cadenas alquílicas en los grupos alquiloxifenil de las posiciones 1 y 5 del ligando 1,3,5-pentanotriona (tabla 5.1). También se incluye el estudio de los ligandos tricetona (**2a** – **2d**) utilizados como precursores de los complejos.

Tabla 5.1 Numeración y nomenclatura de los compuestos estudiados en este capítulo. Se representa, en cada caso, la forma mayoritaria de entre los tautómeros presentes, según se ha establecido a partir de la caracterización estructural de las distintas especies (apartado 5.2).

$[BF_2(HO^{R(n)}OO^{R(n)})]$	***n***		***n***	
 **1a**	4	**107**	12	**111**
	6	**108**	14	**112**
	8	**109**	16	**113**
	10	**110**	18	**114**
$[BF_2(HO^{R(n)2}OO^{R(n)2})]$	***n***			
 **1b**	12	**115**		
	14	**116**		
	16	**117**		
	18	**118**		
$[BF_2(HO^{R'(n)2}OO^{R'(n)2})]$	***n***			
 **1c**	12	**119**		
	14	**120**		
	16	**121**		
	18	**122**		
$[BF_2(HO^{R(n)3}OO^{R(n)3})]$	***n***			
 **1d**	12	**123**		
	14	**124**		
	16	**125**		
	18	**126**		
$[HO^{R(n)}HOO^{R(n)}]$	***n***		***n***	
 **2a**	1	**127**		
	4	**128**	12	**132**[a]
	6	**129**[a]	14	**133**[a]
	8	**130**[a]	16	**134**[a]
	10	**131**[a]	18	**135**
$[HO^{R(n)2}HOO^{R(n)2}]$	***n***			
 **2b**	12	**136**[a]		
	14	**137**[a]		
	16	**138**[a]		
	18	**139**		
$[HO^{R'(n)2}HOO^{R'(n)2}]$	***n***			
 **2c**	12	**140**		
	14	**141**		
	16	**142**		
	18	**143**		
$[HO^{R(n)3}HOO^{R(n)3}]$	***n***			
 **2d**	12	**144**[b]		
	14	**145**[b]		
	16	**146**[b]		
	18	**147**		

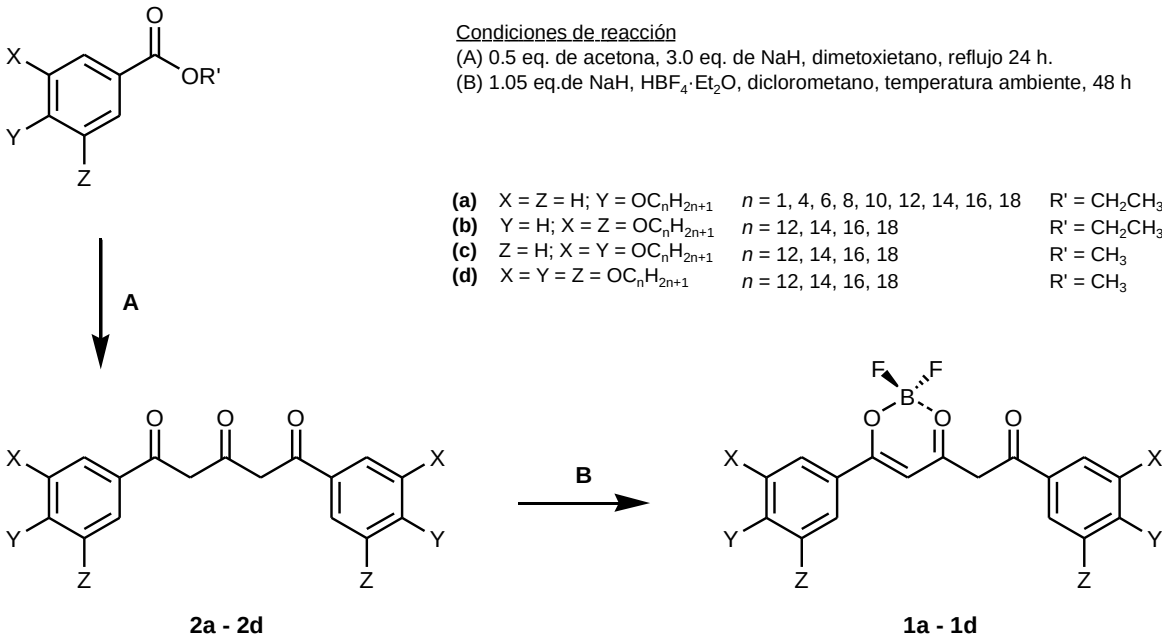
[a] Previamente descritas por S.-Y. Chou *et al*. en *Tetrahedron*, 2009, **65,** 1130. [18]

[b] Previamente descritas por A. G. Serrete *et al*. en *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 2252. [11]

Por otra parte, los cristales líquidos luminiscentes que presentan entidades capaces de reaccionar frente a estímulos externos son interesantes para aplicaciones en sensores.[15,16] Sobre esta base, al considerar que en los nuevos complejos de difluoruro de boro-β,δ-tricetonato, previsiblemente mononucleares, existiría un átomo de oxígeno no coordinado, se plantea también determinar la capacidad quimiosensora frente a centros metálicos externos. Así, la evaluación de los cambios de las propiedades fotofísicas podría ser explotada en aplicaciones basadas en señalización luminiscente,[17] contribuyendo a diversificar la aplicabilidad de los nuevos materiales polifuncionales.

5.2 Estudio sintético y caracterización estructural

Los nuevos complejos **1a – 1d** así como sus correspondientes ligandos tricetona precursores **2a – 2d** se han sintetizado de acuerdo con los procedimientos resumidos en el esquema 5.2.



Esquema 5.1 Ruta de síntesis de los ligandos (**2**) y complejos (**1**). Se representa, para mayor claridad, la forma tautomérica tricetona del ligando **2**.

Los ligandos de tipo tricetona **2** (**127**, **128**, **135**, **139** – **143**, **147**) se han preparado de acuerdo con el método descrito por Serrette *et al.*[11] Este procedimiento implica una reacción de condensación de Claisen entre una molécula de acetona y dos equivalentes del correspondiente alquiloxibenzoato (esquema 5.1) en presencia de un exceso de hidruro sódico para da lugar a sólidos pulverulentos de color amarillo intenso, que cristalizan con una cantidad variable de moléculas de agua. Los ligandos restantes (**129** –

134, **136** – **138**, **144** – **146**), que han sido descritos previamente,[11,18] se han preparado por el mismo procedimiento indicado en la literatura. Dado que su caracterización completa no ha sido descrita, se ha considerado necesario llevarla a cabo e incluir los resultados en esta memoria junto con la de las nuevas especies para poder desarrollar un estudio sistemático de las propiedades de los compuestos.

Los benzoatos precursores, portadores de cadenas alquílicas extensas se han sintetizado a través de una reacción de alquilación de Williamson a partir de los correspondientes hidroxibenzoatos, disponibles comercialmente y los bromuros de *n*-alquilo requeridos. Las reacciones se efectuaron en presencia de una cantidad catalítica de yoduro potásico y un exceso de carbonato potásico como base, a reflujo de acetona durante un tiempo de entre 24 y 96 horas en función del número de cadenas alquílicas requeridas en la molécula.[11,19]

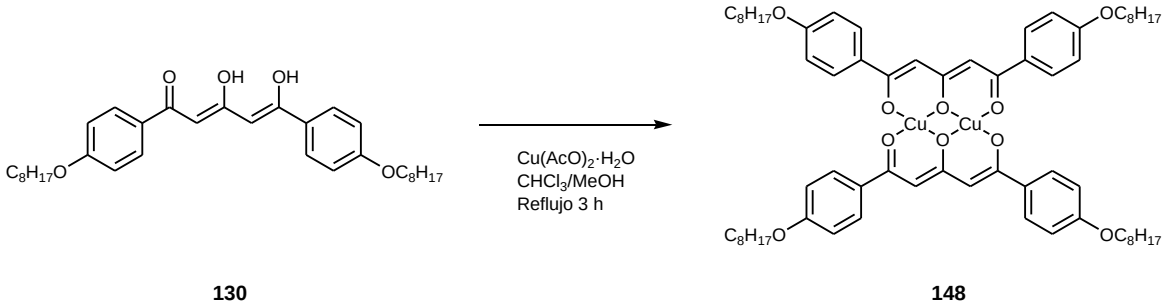
Por otra parte, la obtención de los complejos BF_2-tricetonato (**1**) se ha llevado a cabo mediante un procedimiento similar al utilizado para los complejos relacionados (capítulos 3 y 4), por tratamiento a temperatura ambiente de un equivalente del ligando con un ligero exceso de ácido tetrafluorobórico y en presencia de hidruro sódico para asegurar la deprotonación del ligando. Los nuevos complejos se purificaron por cromatografía en columna empleando como eluyente acetato de etilo (**1a**) o diclorometano (**1b, 1c, 1d**) seguida por recristalización en hexano/metanol o cloroformo/metanol, respectivamente, lo que dio lugar a sólidos de color naranja, estables al aire y cuya disolución en disolventes orgánicos de uso común es fuertemente luminiscente a simple vista y de coloración verde-amarilla.

Todos los compuestos de los tipos **1** y **2** se han caracterizado por microanálisis elemental, obteniendo resultados coherentes con las formulaciones propuestas (ver tablas 9.6 y 9.7, de *parte experimental*). Respecto a los complejos **1**, los datos analíticos indican la relación 1:1 fragmento BF_2/ligando y la caracterización estructural por espectroscopías IR y RMN indica inequívocamente su naturaleza mononuclear, según se discute más adelante.

Se describe también en este capítulo el estudio realizado para determinar la capacidad sensora de algunos ligandos y complejos seleccionados frente a iones metálicos Cu^{2+} y Hg^{2+}.

En relación con los resultados de este estudio, y a efectos identificativos, se ha preparado también un complejo de Cu(II) con el ligando **130**. La síntesis se ha llevado a cabo de acuerdo con un procedimiento similar al descrito en la bibliografía para tricetonatos relacionados,[11] como se indica en el esquema 5.2. El compuesto, numerado como **148**, se

ha caracterizado como una especie binuclear de fórmula **[$Cu_2(O^{R(8)}OO^{R(8)})_2$]**. Los datos analíticos y la presencia del pico molecular en el espectro de masas, así como la ausencia en el espectro IR de bandas asociadas a la existencia de grupos ceto no coordinados apoyan la formulación binuclear propuesta. La caracterización completa del compuesto se incluye en el apartado 9.2.7 (*parte experimental*).



Esquema 5.2. Síntesis de la especie **[$Cu_2(O^{R(8)}OO^{R(8)})_2$]** (**148**).

5.2.1 Estructura cristalina del compuesto [$HO^{R(1)}HOO^{R(1)}$] (127)

Todos los intentos de lograr cristales de los ligandos tipo tricetona de calidad suficiente para su análisis por difracción de rayos X de monocristal fueron infructuosos. Por esta razón, se sintetizó y cristalizó un ligando relacionado que contiene sustituyentes 4-metoxifenilo en las posiciones 1 y 5 del *core* pentanotriona, el cual, como era esperable, cristalizó más fácilmente que los análogos con cadenas alquílicas largas. Así, se lograron cristales aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal del compuesto **[$HO^{R(1)}HOO^{R(1)}$]** por evaporación lenta de una disolución del mismo en cloroformo.

La estructura molecular del derivado **[$HO^{R(1)}HOO^{R(1)}$]** (**127**) se representa en la figura 5.2. La tabla 5.2 lista algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados. El compuesto cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo espacial $P2_12_12_1$, con cuatro fórmulas por celda unidad.

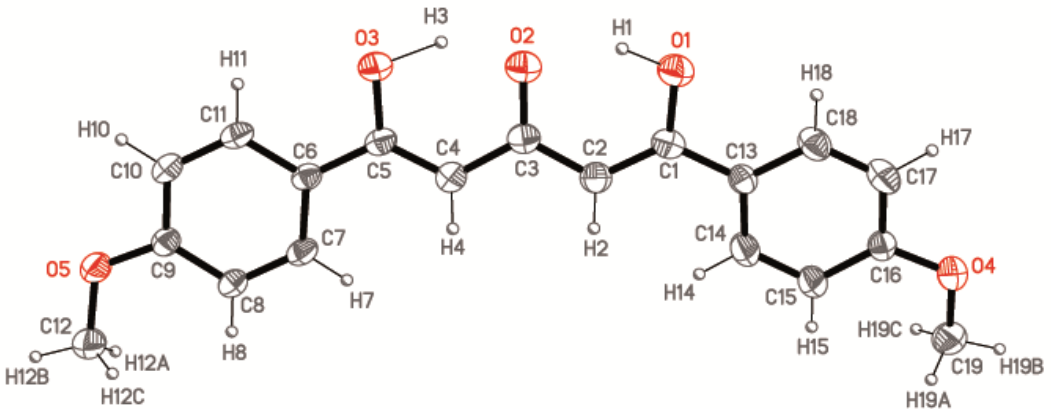


Figura 5.2. Representación ORTEP de **[$HO^{R(1)}HOO^{R(1)}$]** al 20 % de probabilidad.

Tabla 5.2 Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (º) del compuesto 1,5-dihidroxi-1,5-bis-(4-metoxifenil)-penta-1,4-dien-3-ona.

C1 – C2	1.367(5)	C1 – C2 – C3	123.5(4)
C2 – C3	1.419(5)	C3 – C4 – C5	123.2(3)
C3 – C4	1.432(5)	O1 – C1 – C2	120.5(4)
C4 – C5	1.351(4)	C2 – C3 – O2	120.3(4)
C1 – O1	1.331(4)	O2 – C3 – C4	119.5(3)
C3 – O2	1.281(4)	C4 – C5 – O3	120.0(5)
C5 – O3	1.337(4)		

La estructura corresponde a una de las formas dienólicas que presenta el compuesto, como se verá a continuación (figura 5.2). En ésta, los dos grupos enol se encuentran en las posiciones terminales del *core*, mientras que el grupo ceto se encuentra en el carbonilo central. Las distancias C-C y C-O, así como los ángulos de enlace son coherentes con la existencia en estado sólido de este isómero, como se indica en la tabla 5.3. Adicionalmente, también puede confirmarse este hecho debido a la existencia de enlaces de hidrógeno no simétricos entre los grupos enol y el ceto, en los cuales los átomos de hidrógeno se localizan más próximos a los átomos de oxígeno de las posiciones terminales (tabla 5.3).

Tabla 5.3 Geometría de los enlaces de hidrógeno intramoleculares (distancias en Å y ángulos en grados).

D – H ⋯ A	**d(D – H)**	**d(H ⋯ A)**	**d(D ⋯ A)**	**<(D – H ⋯ A)**
O3 – H3 ⋯ O2	1.23	1.44	2.515(4)	140.3
O1 – H1 ⋯ O2	1.01	1.69	2.551(4)	140.4

Las distancias de enlace en los anillos benceno así como en el grupo pentanotriona evidencian la existencia de un sistema π deslocalizado. La molécula se encuentra ligeramente desviada de la planaridad. El esqueleto central es prácticamente plano, ya que los dos planos definidos por los átomos O3, C5, C4, C3, O2 y O2, C3, C2, C1, O1 forman un ángulo diedro de 5.7(1)º. Al mismo tiempo, los grupos fenilo se desvía de cada uno de los mencionados planos 8.2(1) y 3.2(1)º respectivamente.

El empaquetamiento molecular puede describirse como capas corrugadas en las que las moléculas se disponen en zigzag. Las capas se forman a través de interacciones intermoleculares no convencionales entre los átomos C12 y O4 de moléculas vecinas, con una distancia de 3.45(1) Å (operación de simetría; $-x + ½ + 1$, $-y + 1$, $z + ½$), pero no se encuentran interacciones significativas entre las capas (figura 5.3).

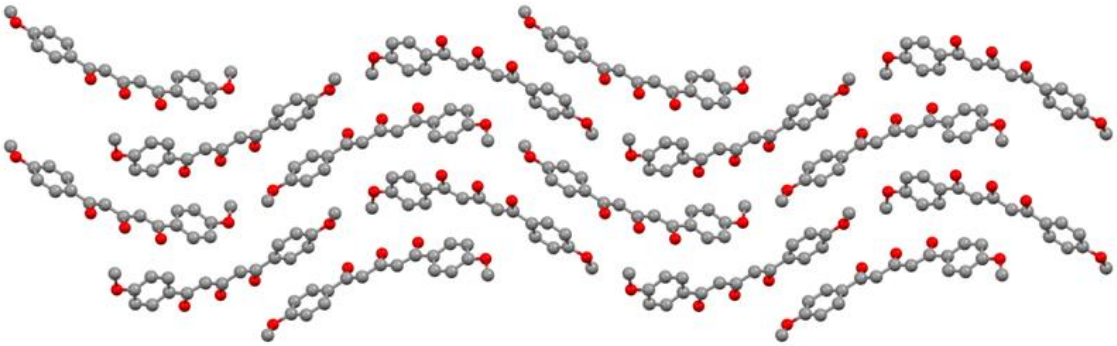


Figura 5.3 Empaquetamiento cristalino de **[HO$^{R(1)}$HOO$^{R(1)}$]** en capas corrugadas.

5.2.2 Equilibrio cetoenólico de los ligandos del tipo tricetona. Caracterización estructural por espectroscopías de resonancia magnética nuclear e infrarroja

La presencia de varios grupos carbonilo en los ligandos libres de tipo β,δ-tricetona implica el potencial establecimiento de un equilibrio tautomérico cetoenólico con diversas formas posibles: la triceto (1), dos monoenólicas (2, 3) y tres dienólicas (4, 5, 6), como se representa en la figura 5.4.

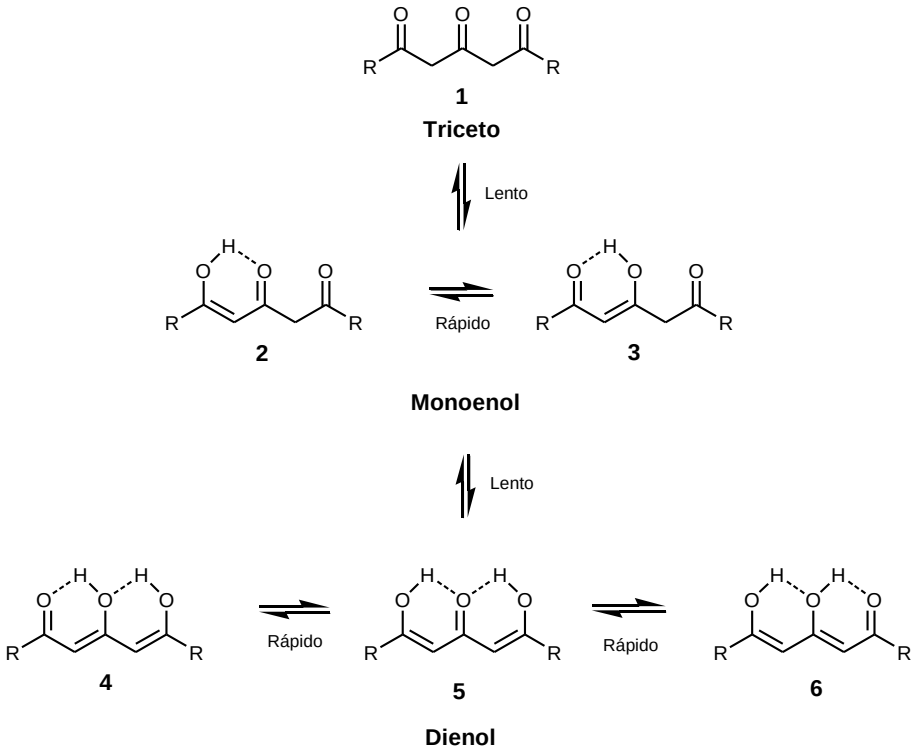


Figura 5.4 Equilibrio cetoenólico en derivados de tipo 1,3,5-pentanotriona.

El estudio de este equilibrio ha suscitado un gran interés debido a la requerida necesidad de profundizar en los mecanismos de formación, la estructura y las propiedades de los complejos metálicos con ligandos policetona.[20] El hecho de que ciertos equilibrios

cetoenólicos sean lo suficientemente lentos como para permitir detectar la presencia de los diferentes tautómeros por espectroscopía RMN ha permitido desarrollar un amplio número de estudios.[21] Sin embargo, aunque la mayoría de éstos se han dirigido a compuestos del tipo β-dicetona[20] son escasos los concernientes a derivados de tipo β,δ-tricetona.[22,23]

La existencia de fuertes interacciones de enlace de hidrógeno intramoleculares es el principal factor que gobierna el equilibrio y tiende, en general, a estabilizar las formas enólicas, que suelen ser las más abundantes.[21]

En relación con estos equilibrios, en estudios previos se ha evidenciado que en los espectros ^{1}H-RMN de distintos derivados de tipo tricetona, las señales correspondientes a las formas monoenólicas corresponden al promedio de las formas representadas como 2 y 3, indicando que el equilibrio entre ambas es más rápido que la escala de tiempo de la resonancia. En cuanto a las formas dienólicas, si la sustitución del *core* es simétrica, las señales observadas corresponden a los tautómeros 4 y 6 por un lado, ya que son equivalentes, y al tautómero 5 por el otro.[21]

Por otra parte, hay que indicar que en un estudio llevado a cabo sobre el compuesto 1,5-difenil-1,3,5-pentanotriona[23] se ha determinado que la enolización del grupo carbonilo terminal es preferible a la del central, efecto que es especialmente marcado para las formas dienólicas, lo que implica una mayor estabilidad de la forma representada aquí como 5.

Se han establecido también otros factores que afectan al equilibrio tautomérico en disolución de los compuestos de tipo tricetona.[21] Así, en general, un aumento de la polaridad del disolvente tiende a producir un incremento de la proporción de las formas más polares, triceto y monoenol, frente a las dienólicas. En cuanto al aumento de la temperatura, ésta implica una mayor debilidad de las interacciones de hidrógeno, con lo que tiende a aumentar la proporción de la forma triceto. Finalmente, el efecto electrodonante o electroaceptor de los sustituyentes del *core* pentanotriona también ha mostrado su influencia sobre el equilibrio estudiado, tendiendo a desplazarse el mismo hacia las formas dienólicas, menos polares, al aumentar el carácter electrodonante de los sustituyentes.

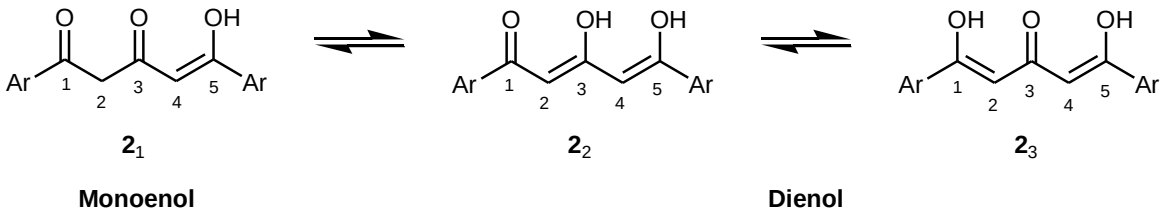
Teniendo en cuenta estos antecedentes, se ha realizado un estudio por resonancia magnética nuclear de las nuevas tricetonas sintetizadas y utilizadas en nuestro trabajo. Por otra parte, puesto que se ha observado que la proporción de tautómeros varía en función del tiempo, se recoge también el estudio sobre la evolución del equilibrio a lo largo del mismo.

Espectroscopía ^{1}H-RMN

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón de todos los ligandos del tipo **2** se han registrado en disolución de $CDCl_3$ a temperatura ambiente. En todo caso muestran las señales correspondientes a los protones del *core* así como a las de los aromáticos de los grupos fenilo y a las de los alifáticos de las cadenas alquílicas de los sustituyentes alquiloxifenilo.

Los espectros exhiben una cierta complejidad debida a la presencia en disolución de los diferentes tautómeros cetoenólicos. Otros efectos relacionados con cambios conformacionales originados por el requerimiento estérico de los grupos aromáticos alquiloxi sustituidos unidos al *core* tricetona podrían explicar también la complejidad observada, si bien esto parece menos probable.

En la figura 5.5 se indican los distintos tautómeros observados por RMN, correspondientes a una forma monoenólica (**2$_1$**) y dos formas dienólicas (**2$_2$** y **2$_3$**).



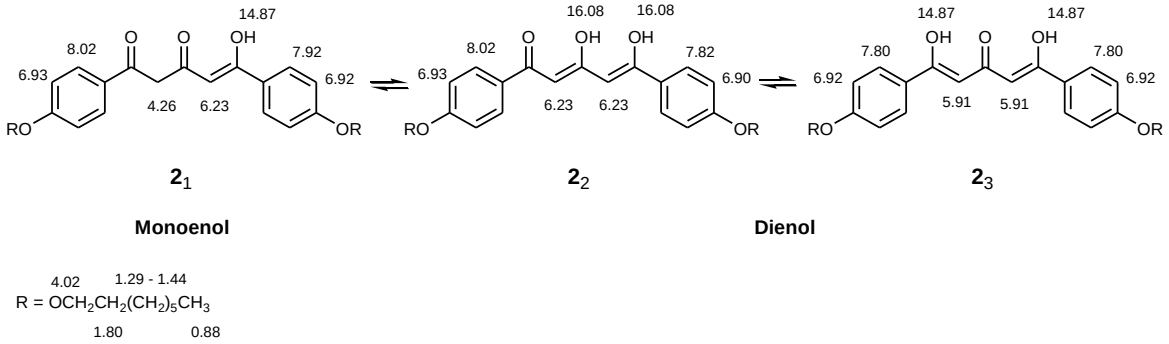
Ar = $C_6H_{5-x}(OC_nH_{2n+1})_x$; x = 1, 2, 3

Figura 5.5 Equilibrio tautomérico observado en disolución por estudios de RMN de los compuestos **2** y numeración utilizada para la asignación de las señales del *core* pentanotriona.

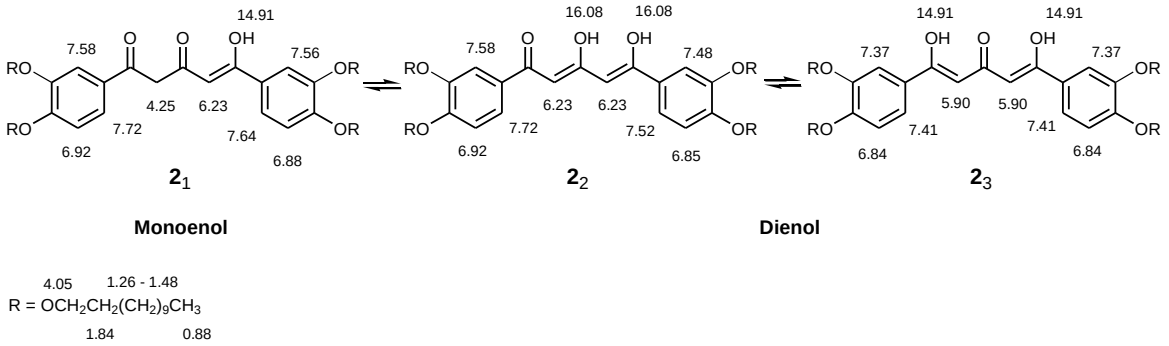
En la figura 5.6 se recoge la asignación de las señales del *core* tricetona y aromáticas a los tres tautómeros (dos dienólicos y uno monoenólico) para un caso particular de cada serie de compuestos (**2a** – **2d**). Dicha asignación se ha realizado tras tener en cuenta varias consideraciones que se detallan a continuación.

Hemos podido comprobar que los ligandos evolucionan con el tiempo, lo que fue encontrado al observar la variación entre los espectros UV-Vis de los compuestos recientemente obtenidos y los de los mismos al cabo de varios meses. Este hecho se manifestó, después de ese tiempo, en una disminución de la intensidad de la banda centrada a aproximadamente 280 nm, así como el aumento de la intensidad de la centrada a 400 nm. Con objeto de aclarar la causa de esta modificación, se registraron de nuevo los espectros ^{1}H-RMN de los compuestos transcurridos varios meses desde su preparación, lo que permitió determinar que éstos correspondían a la presencia exclusiva de un único tautómero, lo que suponía haber evolucionado desde la mezcla tautomérica inicial.

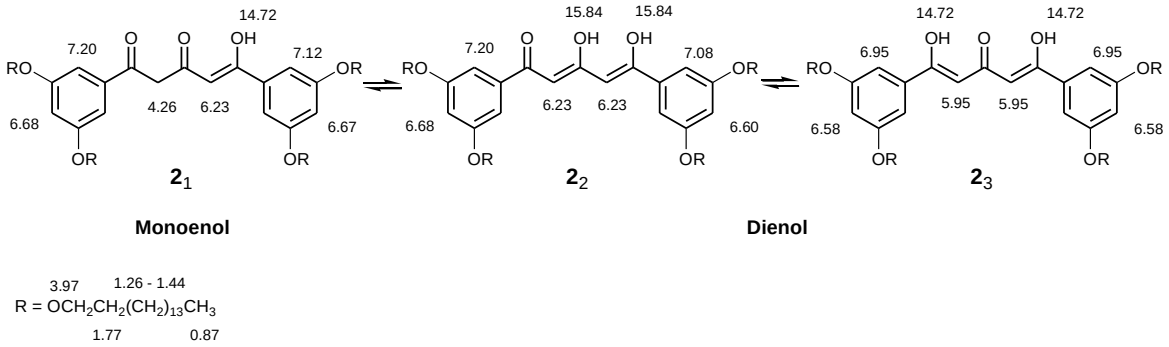
2a (*n* = 8): [HO$^{R(8)}$HOO$^{R(8)}$]



2b (*n* = 12): [HO$^{R(12)2}$HOO$^{R(12)2}$]



2c (*n* = 16): [HO$^{R'(16)2}$HOO$^{R'(16)2}$]



2d (*n* = 12): [HO$^{R(12)3}$HOO$^{R(12)3}$]

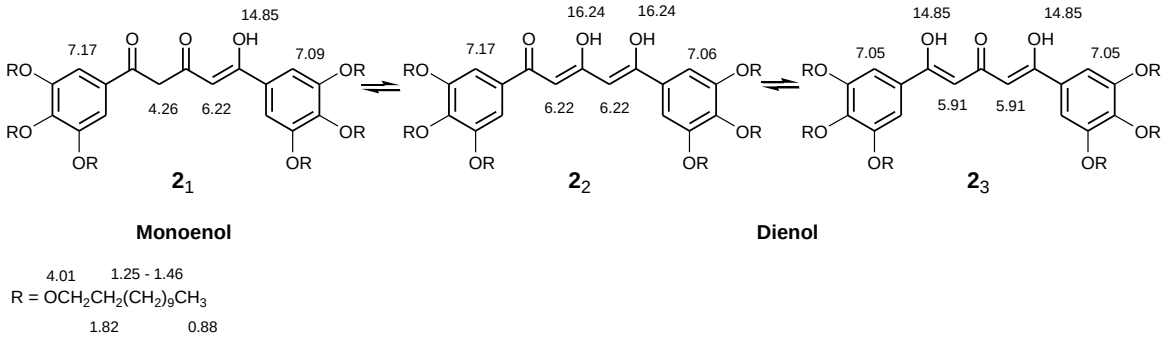


Figura 5.6 Señales ^{1}H-RMN observadas para derivados seleccionados de los compuestos **2**.

Espectros de las especies evolucionadas

El espectro del compuesto **130**, **[HO$^{R(8)}$HOO$^{R(8)}$]**, tras haber evolucionado después de un tiempo próximo a 2 – 3 meses, tomado como ejemplo (figura 5.7), muestra una única señal olefínica a 5.9 ppm así como una única señal correspondiente a los grupos hidroxilo a 14.9 ppm lo que permite considerar que dicha especie corresponde a un único tautómero, que pudo ser asignado específicamente como el tautómero dienólico **2$_3$**. Se sugiere así que éste es el isómero más estable. Este resultado es coherente con los encontrados en compuestos relacionados carentes de cadenas alquílicas en los que se evidenció que la mayor estabilidad corresponde a aquellos tautómeros que presentan el grupo cetónico en el carbono central del *core*.[23]

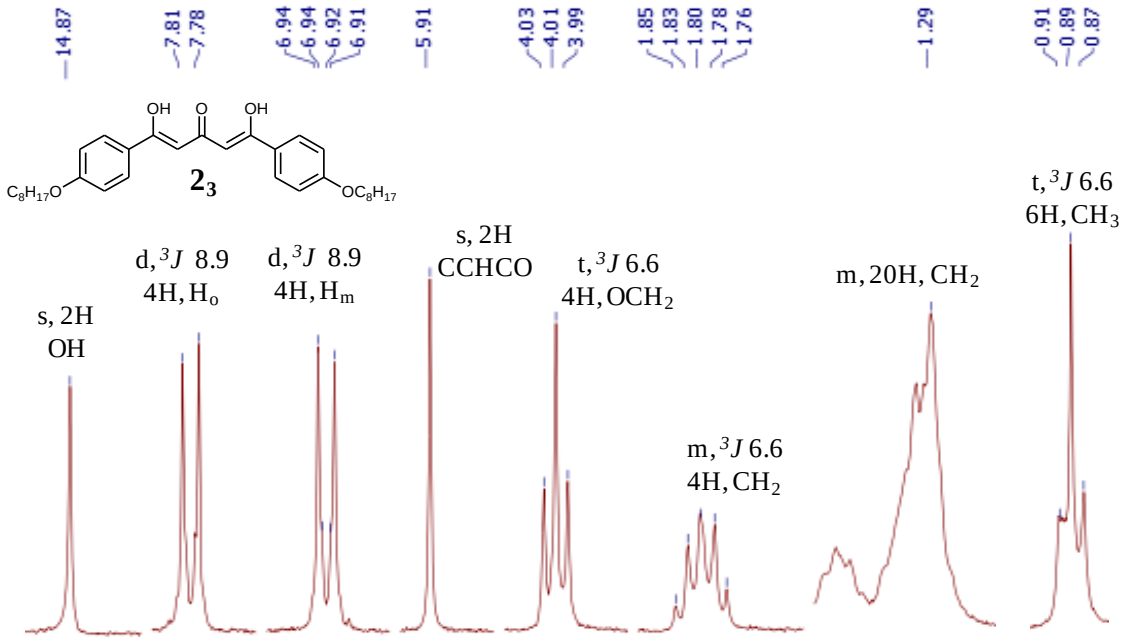


Figura 5.7 Espectro ^{1}H-RMN de la especie **130** registrado tras varios meses desde su preparación, y que muestra la presencia exclusiva del tautómero **2$_3$**.

Como apoyo de esta propuesta se encuentra también la estructura cristalina resuelta para el compuesto relacionado portador de grupos metoxi en lugar de cadenas alquílicas extensas, **127** (**2a**, *n* = 1, **[HO$^{R(1)}$HOO$^{R(1)}$]**), descrita en este misma sección. Como se ha mencionado, en ésta las distancias de los enlaces C-O extremos del *core* son 1.33 y 1.34 Å, más largas que la distancia C-O del carbonilo central, de 1.28 Å, lo que es coherente con su asignación como isómero **II$_3$** (figura 5.8). Esta forma tautomérica coincide con la asignada a especie obtenida por evolución del compuesto **130** (**2a**, *n* = 8, **[HO$^{R(8)}$HOO$^{R(8)}$]**), que inicialmente había sido obtenida como mezcla tautomérica, lo cual es presumiblemente lógico ya que debe cristalizar la forma más estable de entre todas las existentes en disolución.

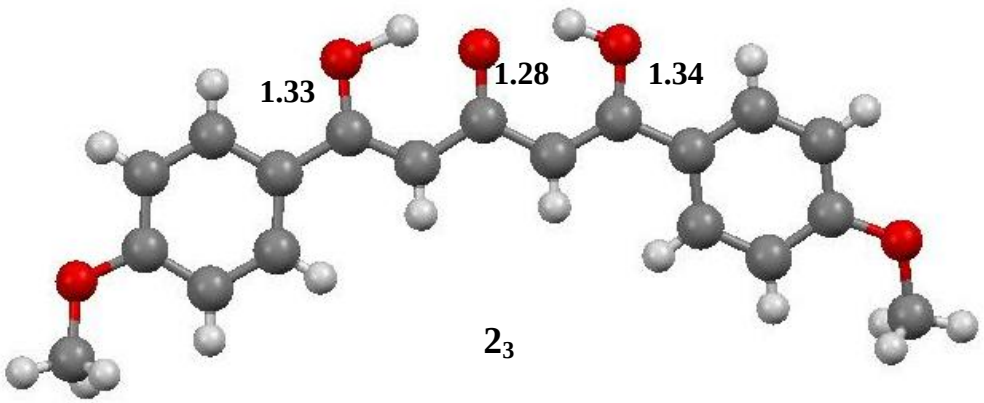


Figura 5.8 Distancias carbonílicas en el compuesto **127, [HO$^{R(1)}$HOO$^{R(1)}$]**.

Espectros de las especies recién preparadas

El espectro de la mezcla tautomérica inicial (figura 5.9) observada en las especies recién preparadas, para el caso del compuesto **130**, **[HO$^{R(8)}$HOO$^{R(8)}$]**, escogido a modo de ejemplo, muestra dos señales correspondientes a los grupos hidroxilo a 14.87 y 16.08 ppm, respectivamente. Teniendo en cuenta que la forma **2_3** presenta la señal hidroxílica a 14.87 ppm, la señal a 16.08 debe corresponder al isómero **2_2**. Por otra parte, dado que en el isómero **2_1** el grupo hidroxilo tiene un entorno semejante al del isómero **2_3**, así como al hecho de que la señal a 14.87 ppm muestra la mayor intensidad en el espectro de la mezcla, se considera que dicha señal se corresponde con los grupos hidroxilo de ambas formas **2_1** y **2_3**.

El isómero monoenólico **2_1**, por otro lado, es fácilmente asignable en base a la presencia de la señal correspondiente al grupo metileno del *core* a 4.26 ppm, si bien cabe destacar que dicha señal muestra una intensidad notablemente inferior a la de las señales de los grupos metínicos de las formas dienólicas **2_2** y **2_3**, lo que indica que el isómero monoenol **2_1** es minoritario frente a los dos dienólicos. Se estima a partir de la relación de intensidades que la proporción de cada isómero dienol relativa al monoenol es aproximadamente 4:1.

En la región de entre 7.8 y 8.1 ppm se observan las señales aromáticas correspondientes a los protones *orto*. Se muestran cuatro grupos de señales bien definidas de los que, en base a las consideraciones antes mencionadas, y teniendo en cuenta el desapantallamiento originado por la cercanía del grupo carbonilo en su forma ceto, se pueden atribuir las señales a 8.02 ppm, 7.92 ppm, 7.82 ppm y 7.80 ppm a las formas **2_1** y **2_2**, **2_1**, **2_2** y **2_3**, respectivamente, siendo ésta última la única señal observada en el espectro del ligando evolucionado.

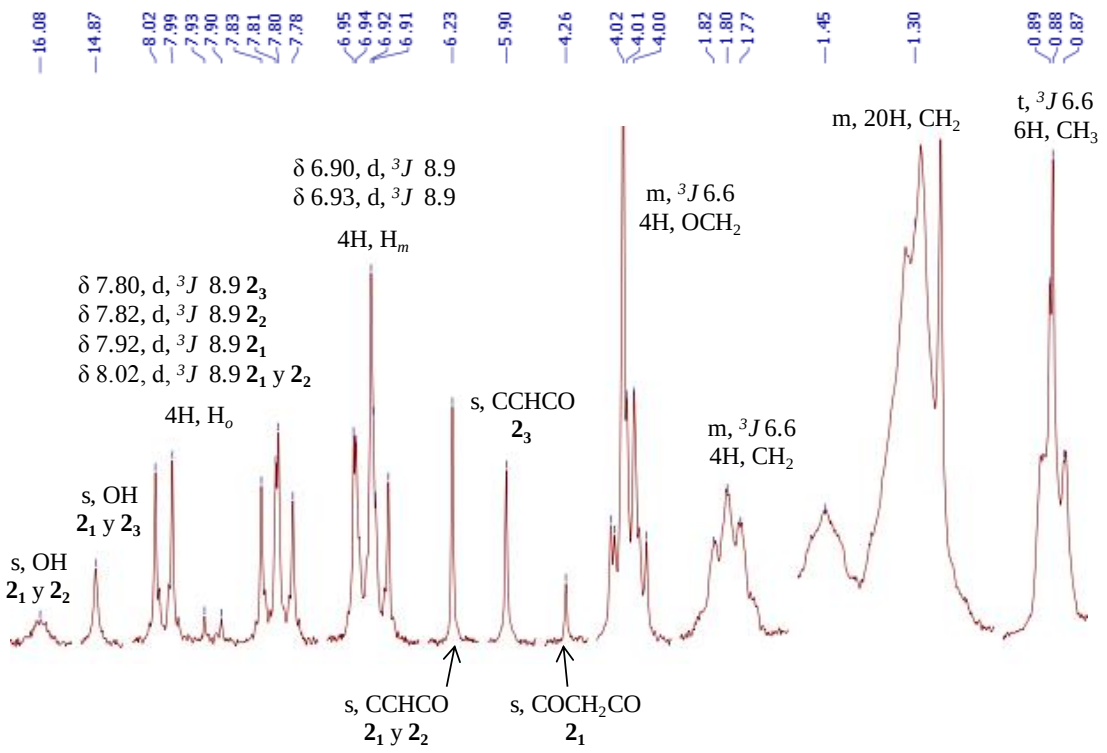


Figura 5.9 Espectro ^{1}H-RMN de la especie **130** recién preparada, y que muestra la presencia de la mezcla de tautómeros $\mathbf{2_1}$, $\mathbf{2_2}$ y $\mathbf{2_3}$ (ver figura 5.6).

Los protones *meta*, en torno a 7.00 ppm, aparecen también como un conjunto de señales, si bien en este caso sólo se observan tres dobletes que se diferencian en menor medida que las correspondientes señales de los protones *orto*, con lo que su asignación a cada tautómero es más imprecisa.

Las señales correspondientes a los protones de las cadenas alquílicas, con la excepción de las del grupo CH_2 enlazado al átomo de oxígeno del sustituyente alquiloxi que aparecen como dos tripletes en torno a 4.00 ppm, no se encuentran alteradas en los diferentes isómeros, dando lugar a señales promedio para todos los tautómeros existentes.

Finalmente, indicar que se descarta la presencia del tautómero triceto en base a la ausencia de la señal correspondiente a los grupos metileno de dicha forma, que debería presentar un desplazamiento de aproximadamente 3.90 ppm. Sin embargo, dicho tautómero sí ha sido observado en especies análogas recientemente reportadas[24] en las cuales uno de los sustituyentes de la tricetona es un grupo metilo manteniendo un grupo alquiloxifenil en el otro. Como se mencionó previamente, un mayor carácter electrodonante de los grupos sustituyentes, junto con la baja polaridad del cloroformo deuterado empleado como solvente, implican un desplazamiento del equilibrio hacia las formas dienólicas, de modo que en el caso de los compuestos aquí estudiados, en las

condiciones de temperatura y polaridad empleadas, únicamente se encuentran los isómeros monoenólicos y dienólicos.

Por otro lado, el número de cadenas alquílicas presentes en los sustituyentes del *core* no parece influir en los resultados encontrados. El patrón de señales correspondientes al *core* tricetona es semejante en las cuatro series de compuestos estudiados (**2a**-**2d**), siendo modificadas únicamente las señales correspondientes a los protones aromáticos, de acuerdo con los distintos sistemas de espines impuestos por el número y posición de las cadenas en los grupos fenilo. La asignación de las señales se recopila en la figura 5.6, mientras que la tabla 5.4 permite observar que el grado de sustitución en los sustituyentes aromáticos no influye notablemente en los desplazamientos químicos de los protones del esqueleto tricetona.

Tabla 5.4 Señales del *core* tricetona en los espectros ^{1}H-RMN en derivados seleccionados del tipo **2**.

Señal[a]	**130** (**2a**, ***n*** = 8)	**136** (**2b**, ***n*** = 12)	**142** (**2c**, ***n*** = 16)	**144** (**2d**, ***n*** = 12)
–COC*H*$_2$CO	4.26	4.25	4.26	4.26
–CC*H*CO	5.91, 6.23	5.90, 6.23	5.95, 6.23	5.91, 6.22
–CO*H*	14.87, 16.08	14.91, 16.08	14.72, 15.84	14.85, 16.24

[a] En disolución de $CDCl_3$. Unidades: δ en ppm

Espectroscopía ^{13}C-RMN

Con el objetivo de confirmar los resultados mencionados se han registrado los espectros ^{13}C-RMN en disolución de $CDCl_3$ a temperatura ambiente del compuesto **[HO$^{R(8)}$HOO$^{R(8)}$]** recién preparado, así como del mismo tras el tiempo que había sido requerido para observar su evolución.

Por otra parte, para ampliar el estudio sobre la tautomería cetoenólica en los ligandos, se han registrado adicionalmente los espectros ^{13}C-RMN en estado sólido para el mismo compuesto. A partir de este, de nuevo se establece que inicialmente existe una mezcla de isómeros, la cual evoluciona para dar lugar a un tautómero único al cabo del tiempo, si bien, en estado sólido, la mezcla inicial únicamente presenta dos isómeros frente a los tres que existen originalmente en disolución.

En la tabla 5.5 se recopilan los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a los carbonos del *core* tricetona, junto con su asignación al correspondiente isómero, tanto para los espectros en disolución como en estado sólido.

Tabla 5.5 Señales ^{13}C-RMN del *core* tricetona para el compuesto **[HO$^{R(8)}$HOO$^{R(8)}$]**.

	Disolución de $CDCl_3$			Estado Sólido	
Nucleo	**II_1**	**II_2**	**II_3**	**II_2**	**II_3**
C-1	193.7	189.9	173.7	192.8	173.1
C-2	50.8	96.4	96.4	97.6	95.0
C-3	192.8	173.7	189.8	167.8	193.8
C-4	95.8	96.4	96.4	94.9	95.3
C-5	183.0	164.1	173.7	162.7	173.1

Unidades: δ en ppm

Estudios en Disolución

Como cabía esperar, el espectro en disolución de la muestra evolucionada, presenta las señales correspondientes a la existencia de un tautómero mayoritario, mientras que el de la misma especie recién obtenida exhibe una mayor complejidad relacionada con el equilibrio cetoenólico existente en disolución. Cabe mencionar, no obstante, que en el espectro registrado para la especie evolucionada pueden apreciarse, con menor intensidad, señales atribuibles al resto de tautómeros, hecho que indica que, debido a la mayor concentración empleada en el registro, no se llega a alcanzar la presencia exclusiva del tautómero más estable, como sí ocurría en los estudios efectuados por ^{1}H-RMN.

La asignación de las señales se ha efectuado en base a los mismos criterios seguidos en los estudios ^{1}H-RMN, considerando que la cercanía de grupos ceto produce un mayor desapantallamiento que la presencia de grupos enol vecinos. Se indican en la figura 5.10 los desplazamientos químicos en ppm para los átomos de carbono del *core* y aromáticos existentes en la mezcla inicial.

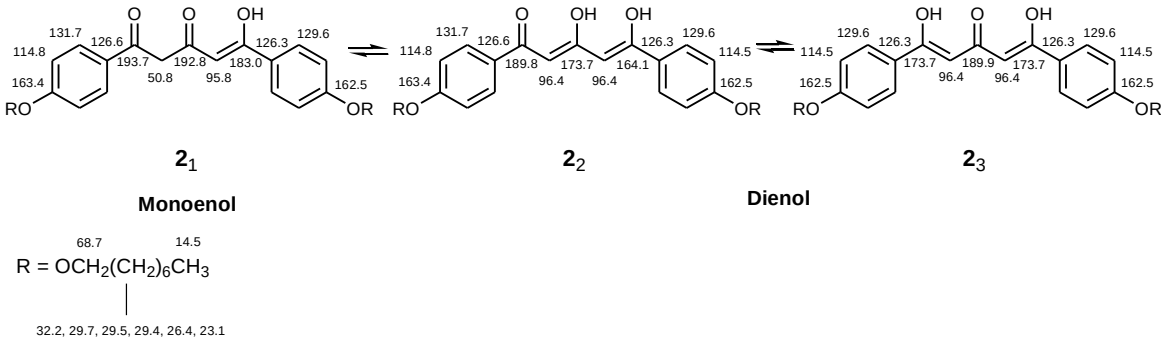


Figura 5.10. Asignación de las señales ^{13}C-RMN en disolución de la mezcla original del compuesto **130**, **[HO$^{R(8)}$HOO$^{R(8)}$]**, como ejemplo representativo de los derivados de tipo **2**.

Las carbonos del *core* originan señales que pueden considerarse en dos grupos. De acuerdo con que los desplazamientos característicos de las señales carbonílicas se ven

fuertemente influidos por los grupos vecinos su desplazamiento, parecen corresponder a las formas dienólicas $\mathbf{2_2}$ y $\mathbf{2_3}$ y monoenólicas $\mathbf{2_1}$, respectivamente.

En cuanto a las señales de los carbonos aromáticos, su asignación puede ser ambigua, debido a que, aunque hay dos grupos de señales, sus desplazamientos apenas se diferencian. No obstante, en general, se ha considerado que la cercanía al anillo benceno de un grupo ceto en el *core* provoca un mayor desplazamiento químico de las señales. Por otro lado, las señales alifáticas son únicas, lo que conduce a establecer que debido a su lejanía de la zona que presenta isomerización, no se ven afectadas por el equilibrio tautomérico, con lo que son señales promedio de los carbonos de todos los isómeros presentes en la mezcla.

Estudios en estado sólido

El espectro ^{13}C-RMN en estado sólido del compuesto **[HO$^{R(8)}$HOO$^{R(8)}$]** evolucionado al cabo de un tiempo muestra un patrón de señales sencillo y fácilmente relacionable con la presencia exclusiva de un tautómero sobre la base de la existencia de señales únicas a 95.0 ppm y 173.8 ppm correspondientes a los grupos metino y a los carbonos terminales del *core* tricetona, respectivamente, junto con una señal a 193.7 ppm asignada al carbono carbonílico central. Así mismo, solo se observa un patrón de señales asociadas a los carbonos aromáticos y alifáticos. A partir de estos resultados, se puede confirmar que el tautómero es el dienólico $\mathbf{2_3}$, con los grupos enol sobre los carbonos terminales, ya que es el único de todos los posibles que, al presentar equivalencia de señales debido a su simetría produce un espectro de resonancia más sencillo.

Sin embargo, se muestran también duplicadas las señales correspondientes al carbono terminal de la cadena alifática y los carbonos meta de los grupos aromáticos. Este efecto, que es apreciado en RMN en estado sólido, se puede relacionar como debido a que existen varias moléculas por celdilla unidad, o bien a que las dos cadenas alifáticas pueden no disponerse completamente simétricas.

En cuanto al espectro correspondiente a la especie original recién preparada, se observan dos patrones de señales correspondientes a la zona del *core* del ligando, siendo uno de ellos idéntico al del espectro de la muestra evolucionada, ya comentado. Se deduce, por tanto, que existe ya una mezcla de isómeros en estado sólido. De acuerdo con los desplazamientos químicos de los carbonos del *core*, muy próximos a los correspondientes al isómero que aparece en el espectro de la muestra evolucionada, se puede establecer que el otro isómero de la mezcla inicial es el otro dienólico $\mathbf{2_2}$,. Adicionalmente, la ausencia de señales correspondientes a grupos metileno en torno a 50 ppm descarta cualquier

tautómero monoenólico o tricetónico. Las señales aromáticas aparecen en general solapadas lo que dificulta su asignación a un tautómero específico.

En la figura 5.11 se indica la propuesta de asignación de las señales más relevantes de ambos isómeros observadas en el espectro correspondiente a la muestra recién preparada del compuesto **[HO$^{R(8)}$HOO$^{R(8)}$]**.

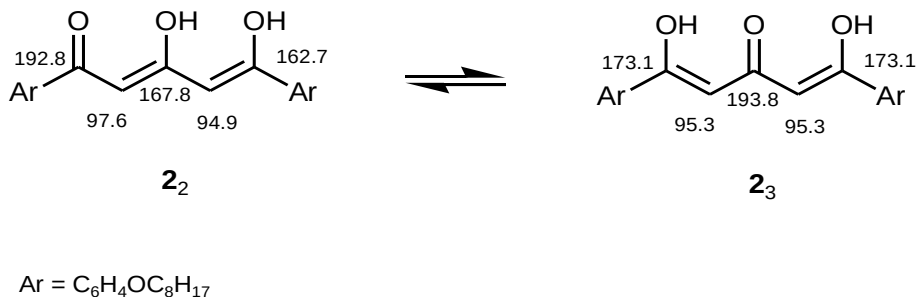


Figura 5.11 Asignación de las señales ^{13}C-RMN en estado sólido de la mezcla original del compuesto **130**, **[HO$^{R(8)}$HOO$^{R(8)}$]**, como ejemplo representativo de los derivados de tipo **2**.

Como resultado global del estudio por RMN de los ligandos **2**, se recoge que el comportamiento de los compuestos estudiado difiere ligeramente en estado sólido y en disolución. Así, mientras en disolución los dos tautómeros dienólicos son indistinguibles observándose señales promedio para ambos, en estado sólido sí se muestran señales bien diferenciadas para cada uno de ellos, lo que es razonable ya que este tipo de equilibrios no se espera que se produzcan en fase sólida en la escala de tiempo de la resonancia.

Por otra parte, se sugiere que la presencia exclusiva de tautómeros dienólicos en la fase sólida se relaciona con la mayor estabilidad de los mismos, atribuida a la presencia de un mayor número de interacciones de hidrógeno intramoleculares. Esta justificación es razonable y apoyada por la estructura cristalina del compuesto **[HO$^{R(1)}$HOO$^{R(1)}$]** correspondiente al tautómero dienol **2$_3$**.

Espectroscopía IR

Se han registrado los espectros IR en estado sólido de todos los ligandos **2** en pastilla de KBr en la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1}. En todos los casos se muestran las bandas características del *core* tricetona así como aquéllas propias de los sustituyentes alquiloxifenilo. Se recoge en la tabla 5.6 la asignación de las más características y su valor de frecuencia para un compuesto representativo de cada familia (**2a** – **2d**).

Tabla 5.6 Asignación de las bandas más significativas de los espectros IR de los ligandos tricetona, **2**.

Compuesto		Frecuencias de vibración (cm^{-1})						
Tipo	***n***	***ν* (OH)**	***ν* (CH)**		***ν* $(C=O)_{ceto}$**	***ν* $(C=C)_{Ar}$**	***ν* $(C=O)_{enol}$**	***ν* $(C=C)_{enol}$**
2a	12	3077d	2919mf	2849mf	1672d	1607mf		1571m
2b	12	3077d	2920mf	2850mf	1675m	1596f		1567h
2c	12	3105d	2919mf	2850mf	1689d	1606h	1591mf	1567h
2d	12	3098d	2922mf	2852mf	1685f	1608h	1587f	1571h

mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil, h: hombro

En términos generales, los espectros presentan los aspectos mencionados a continuación:

En ningún caso se observaron bandas asociadas a la especie que presenta los tres grupos carbonilo en su forma cetónica, la cual debería mostrar una frecuencia única de la vibración *ν*(C=O) en torno a 1725 cm^{-1}.[25] No obstante, sí se puede deducir la presencia de formas enólicas a partir de las bandas en torno a 3100 cm^{-1}, y 1680; 1590 $cm^{-1,}$ debidas a las vibraciones *ν*(OH) y *ν*(C=O), respectivamente.

La baja intensidad de la banda *ν*(OH) así como el valor de su frecuencia, por debajo del rango habitual, sugieren la participación del grupo hidroxilo en un fuerte enlace de hidrógeno, lo cual es consistente con la deslocalización del átomo de hidrógeno entre los átomos de oxígeno de carbonilos contiguos del *core*, observada en la estructura cristalina del compuesto **[$HO^{R(1)}HOO^{R(1)}$]**.

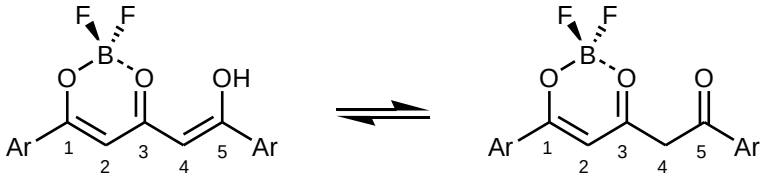
En cuanto a las dos bandas carbonílicas, la que aparece hacia 1680 cm^{-1}, de baja intensidad, se atribuye a la vibración *ν*(C=O) del grupo ceto de las formas enólicas sin asociación de hidrógeno intramolecular, mientras que la banda ancha y muy intensa a aproximadamente 1590 cm^{-1} se asigna a la vibración *ν*(C=O) del grupo que presenta interacciones de hidrógeno con el átomo de oxígeno en el enol. En algunos casos dicha banda se encuentra solapada o engloba a la correspondiente a las vibraciones *ν*(C=C) de los carbonos aromáticos, que se encuentra hacia 1607 cm^{-1}. La banda aguda que se registra a 1572 cm^{-1} se asocia con la vibración *ν*(C=C) del *core* en la forma enólica.

En todos los casos, se destacan las bandas intensas correspondientes a las vibraciones *ν*(C-H) de las cadenas alifáticas en la región de entre 3000 y 2800 cm^{-1}, cuya intensidad aumenta conforme lo hace la longitud y el número de cadenas alquílicas presentes en el ligando.

5.2.3 Caracterización estructural de los complejos del tipo BF_2-tricetonato por espectroscopías de resonancia magnética nuclear e infrarroja

Espectroscopía ^{1}H-RMN y ^{19}F-RMN

Los espectros ^{1}H-RMN y ^{19}F-RMN de los complejos BF_2-tricetonato (**1a – 1d**) se han registrado en disolución de $CDCl_3$ a temperatura ambiente. La presencia en el *core* tricetonato de un grupo carbonilo que no participa en la formación del aducto implica la posibilidad de que existan dos isómeros, ceto y enol, como se indica en la figura 5.12. Este resultado se ha encontrado en los complejos de tipo **1a** y **1c**, como se ha puesto de manifiesto por la duplicidad de las señales aromáticas y del *core* tricetonato en los correspondientes espectros. Por el contrario, los espectros de los complejos **1b** y **1d** indican la presencia exclusiva del tautómero ceto.



1$_{Enol}$ **1**$_{Ceto}$

Ar = $C_6H_{5-x}(OC_nH_{2n+1})_x$; x = 1, 2

Figura 5.12 Equilibrio cetoenólico en los derivados **1a** y **1c**.

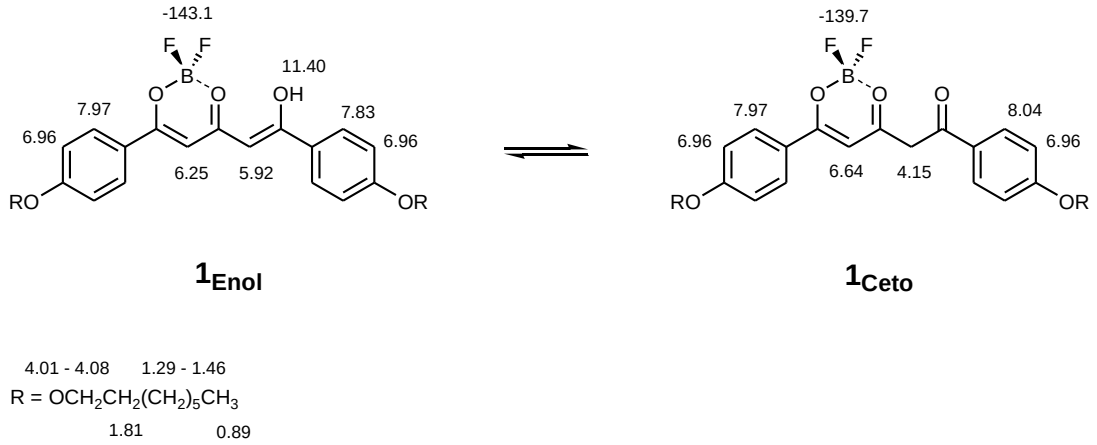
El patrón de los espectros de ^{1}H-RMN y ^{19}F-RMN de los complejos es semejante. La asignación de las señales se ha realizado de acuerdo con criterios similares a los utilizados en los ligandos y considerando sus correspondientes intensidades relativas. En la figura 5.13 se aportan estos datos para compuestos representativos de cada tipo.

*Compuestos **1a***

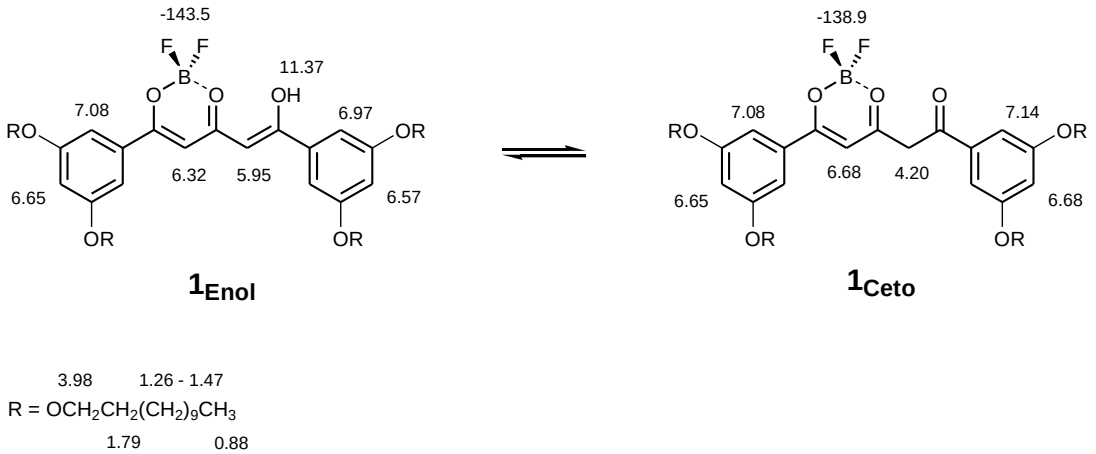
En primer lugar se especifican los resultados del estudio de los compuestos **1a** para discutir después las diferencias encontradas en los de los compuestos **1b** – **1d**. Para ello se utiliza como ejemplo representativo el compuesto **[BF_2(HO$^{R(8)}$OO$^{R(8)}$)]**. La figura 5.14 incluye sus espectros ^{1}H- y ^{19}F-RMN.

Los protones alifáticos dan lugar a señales únicas (salvo las de los protones del grupo OCH_2, en cuyo caso se observan como dos tripletes) lo que sugiere que se trata de señales promedio para los dos isómeros, ceto y enol.

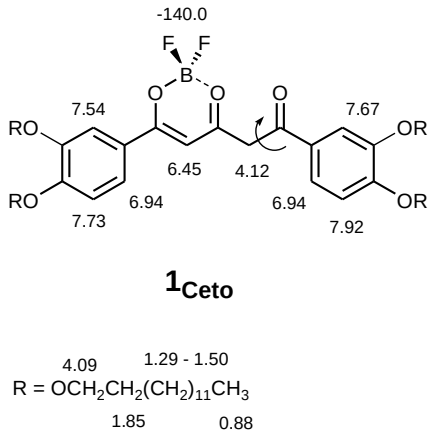
1a (*n* = 8): [$BF_2(HO^{R(8)}OO^{R(8)})$]



1c (*n* = 12): [$BF_2(HO^{R'(12)2}OO^{R'(12)2})$]



1b (*n* = 14): [$BF_2(O^{R(14)2}OO^{R(14)2})$]



1d (*n* = 14): [$BF_2(O^{R(14)3}OO^{R(14)3})$]

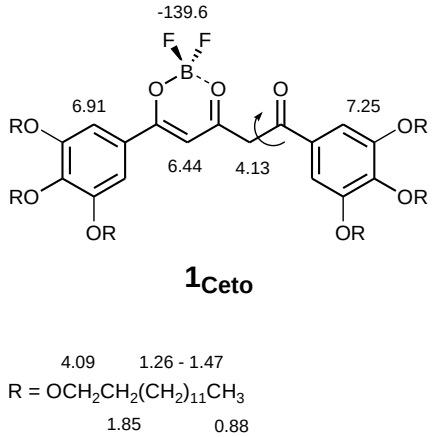


Figura 5.13 Señales ^{1}H- y ^{19}F-RMN observadas para derivados seleccionados de los compuestos de tipo **1** como ejemplos representativos.

A partir de la razón de intensidades de las señales a 6.64 y 6.25 ppm, correspondientes a los protones metínicos del carbono central del quelato de ambos isómeros, se puede establecer una proporción de aproximadamente el 60 % para el isómero enol (**1**$_{\mathbf{Enol}}$) y un 40 % para el ceto (**1**$_{\mathbf{Ceto}}$). La misma relación se encuentra al comparar las intensidades de las señales CH y CH_2 del carbono 4 del *core*, a 5.92 y 4.15 ppm y las de los protones aromáticos *orto* del anillo más alejado del grupo dioxaborano a 8.04 y 7.83 ppm, respectivamente.

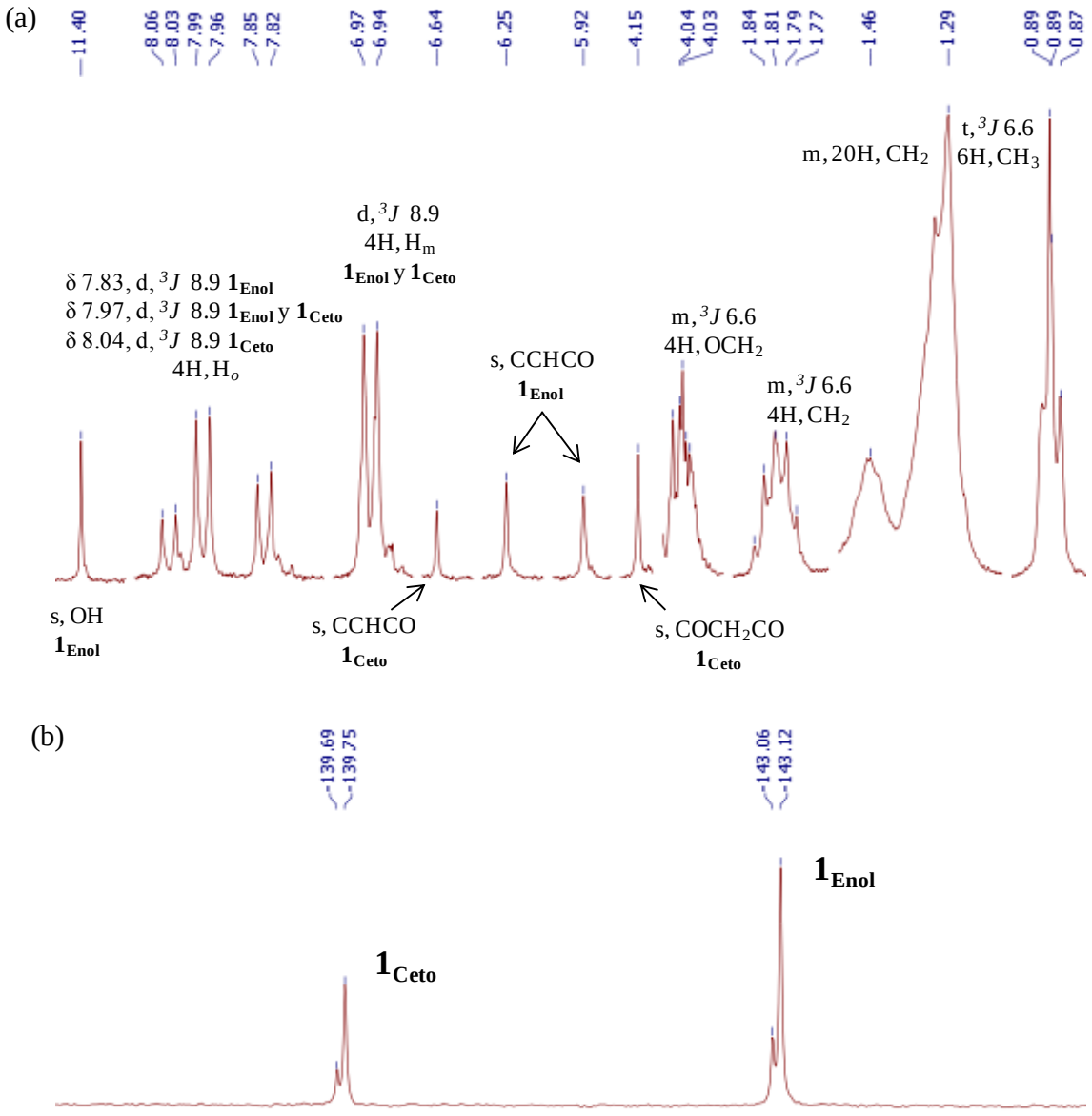


Figura 5.14. Espectros ^{1}H- (**a**) y ^{19}F-RMN (**b**) de la especie **[BF$_2$(HO$^{R(8)}$OO$^{R(8)}$)]** que muestran la presencia exclusiva de la mezcla de tautómeros **1**$_{\mathbf{E}}$ **y 1**$_{\mathbf{K}}$.

En los complejos, la mayor proporción del isómero enólico, **1**$_{\mathbf{Enol}}$, relativa a la del cetónico, **1**$_{\mathbf{Ceto}}$, se relaciona con lo mostrado en los espectros en disolución del

correspondiente ligando tricetona libre, en el que las formas dienólicas se encontraron en mayor proporción a la monoenólica.

Cabe mencionar que las señales de los protones del carbono 2 central del quelato así como las de los *orto* del anillo más próximo al grupo BF_2 se desplazan, respecto de las del ligando libre debido al efecto de la coordinación. En concreto, la señal del protón metínico se desapantalla, aumentando su desplazamiento de 6.23 a 6.64 ppm en el isómero ceto y de 5.91 a 6.25 ppm en el enol. Este efecto es menos acusado en los protones *orto*, que incrementan su desplazamiento respecto al de la tricetona libre del orden de 0.1 ppm.

Por otra parte, es también destacable el fuerte apantallamiento de la señal correspondiente al grupo hidroxilo del isómero enólico, a 11.40 ppm, que se desplaza algo más de 3 ppm a campos más altos respecto a la del ligando (14.87 ppm). Este hecho sugiere que dicho grupo potencialmente podría participar a través de una fuerte interacción de enlace de hidrógeno con átomos de flúor cercanos.

Los espectros ^{19}F-RMN confirman la existencia de los dos isómeros mencionados, ya que se observan en ellos dos señales para los átomos de flúor aproximadamente a -139 y -143 ppm. Cada una de ellas consiste en dos líneas agudas con intensidades 1:4, en acuerdo con la abundancia natural de los dos isótopos del boro, ^{10}B y ^{11}B.

*Compuestos **1b** – **1d***

En cuanto a los complejos policatenares, **1b - 1d**, cabe mencionar que, a diferencia de lo que ocurre en los ligandos precursores tricetona, la proporción de isómeros se ve notablemente influida por el número y posición de las cadenas alquílicas en los sustituyentes. Este hecho se pone de manifiesto en los espectros de ^{1}H-RMN por la variación de intensidad de las señales aromáticas y las del *core* tricetonato, así como por las observadas en los espectros ^{19}F-RMN.

La tabla 5.7 recopila los desplazamientos químicos característicos de los protones del *core* y los de los átomos de flúor de las especies de las cuatro familias así como la proporción de isómeros calculada a partir de la relación de intensidades de las señales.

Los espectros ^{1}H- y ^{19}F-RMN de las especies de la serie **1c** muestran un patrón de señales análogo al de las especies monocatenares (**1a**), exhibiendo tres grupos de señales aromáticas. Sin embargo, presentan diferencias respecto a las de sus homólogos debido al diferente sistema de espines impuesto por el grado de sustitución en los anillos, y se asignan con el mismo criterio que el empleado para los derivados **1a**. Se observan también las señales correspondientes a los protones olefínicos, metílénicos e hidroxílicos

del *core* tricetonato, así como las de los átomos de flúor del fragmento BF_2 de los dos tautómeros. La relación de intensidades de los protones metínicos permite establecer una proporción de aproximadamente un 55 % del tautómero enólico frente a un 45 % del cetónico.

Tabla 5.7 Señales características y proporción de isómeros en algunos ejemplos de los compuestos **1**.

	Compuesto	**109** **1a (*n* = 8)**	**116** **1b (*n* = 14)**	**119** **1c (*n* = 12)**	**124** **1d (*n* = 14)**
Tautómero	**Señal**	δ / ppm			
Enol	**–CO*H***	11.40		11.37	
	–CC*H*(2)CO	6.25		6.32	
	–CC*H*(4)COH	5.92		5.98	
	BF_2	-143.1		-143.5	
Ceto	**–CC*H*(2)CO**	6.64	6.45	6.68	6.44
	–CC*H*(4)CO	4.15	4.12	4.20	4.13
	BF_2	-139.7	-140.0	-138.9	-139.6
Proporción	**% 1_{Enol}**	60	2	55	0
	% 1_{Ceto}	40	98	45	100

El comportamiento exhibido por los derivados de las series **1b** y **1d** es diferente. Así, sólo se observan dos grupos de señales aromáticas de la misma intensidad en **1d**, junto con un tercer grupo adicional de intensidad prácticamente nula en el caso de los compuestos **1b**. Por otra parte, la ausencia de las señales olefínicas e hidroxílicas asignables al tautómero enólico, y la existencia de una señal única en los espectros ^{19}F-RMN sugiere que, en estos casos, se encuentra casi exclusivamente el isómero cetónico. Específicamente, el isómero ceto se encuentra en una proporción del 98 % en los derivados de tipo **Ib**, portadores de dos cadenas alquílicas contiguas en los sustituyentes, mientras que para los homólogos de tres cadenas, **Id**, el mencionado tautómero es el único que se observa.

Puesto que los grupos electrodonantes tienden a desplazar el equilibrio cetoenólico de los ligandos tricetona hacia las formas enólicas,[21] cabría esperar que en los complejos **1b** - **1d**, el aumento del número de cadenas alquiloxi produjera el mismo efecto. Sin embargo, el resultado opuesto observado en **1b** y **1d** sugiere que estos efectos electrónicos deben ser compensados por otros factores. Se propone que en los compuestos altamente sustituidos el equilibrio tiende a desplazarse hacia la forma cetónica, en la que la posibilidad de giro en torno al enlace C4 – C5 (ver figura 5.13) en la zona del *core*

alejada de la de coordinación, permite minimizar los efectos estéricos, hecho impedido en el isómero enólico que se ve más forzado a la planaridad. Por el contrario, en los complejos **1c**, el hecho de que las cadenas flexibles ocupen posiciones alternas en los grupos aromáticos no debe producir este requerimiento ya que se observa el isómero enólico como mayoritario.

Espectroscopía ^{13}C-RMN

La caracterización de los mencionados isómeros se ha completado a través del estudio del espectro ^{13}C-RMN realizado específicamente sobre el complejo **[BF$_2$(HO$^{R(8)}$OO$^{R(8)}$)]** como ejemplo representativo.

Se adjunta en la figura 5.15 la asignación de los desplazamientos químicos de los carbonos aromáticos y del *core* pentanotriona. La asignación se ha efectuado siguiendo los mismos criterios a los utilizados para los espectros de protón y considerando las intensidades relativas de las señales.

1a (*n* = 8): [BF$_2$(HO$^{R(8)}$OO$^{R(8)}$)]

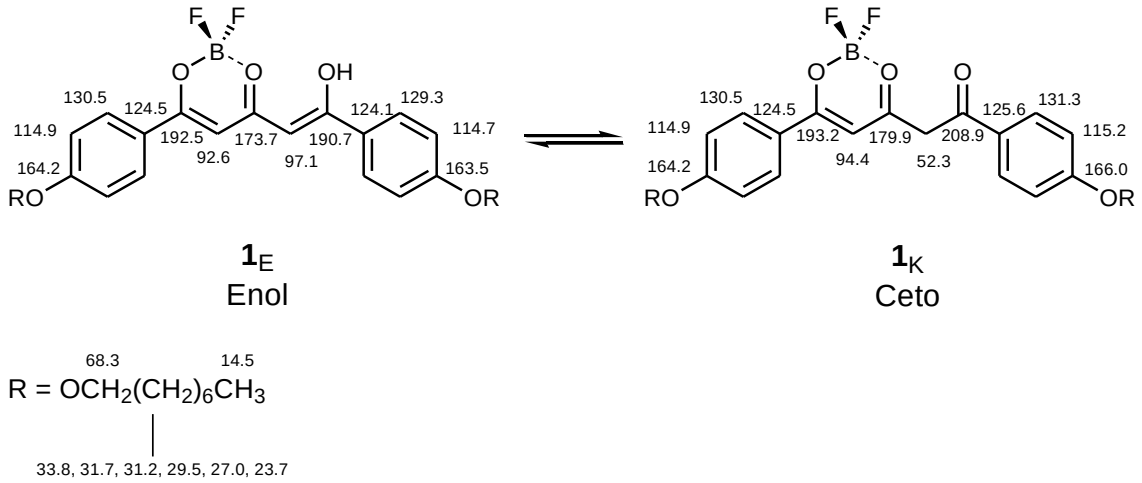


Figura 5.15 Asignación de las señales ^{13}C-RMN en disolución del compuesto **[BF$_2$(HO$^{R(8)}$OO$^{R(8)}$)]** como ejemplo representativo de los derivados de tipo **1**.

Las señales de los carbonos alifáticos aparecen como señales únicas, indicando que no se ven afectadas por la presencia de los grupos ceto o enol del *core*. Por otro lado, los desplazamientos químicos de los átomos de carbono del *core* pentanotriona son marcadamente diferentes en los dos isómeros, efecto especialmente notable en los carbonos C-4 y C-5, reflejo de la diferente localización de los dobles enlaces en ambos casos En cuanto a los carbonos C-1, C-2 y C-3, las señales más desapantalladas se atribuyen al isómero ceto, consistente con la existencia de un carbonilo libre en lugar de

un grupo hidroxilo terminal, lo que provoca desplazamientos a campos más bajos de las señales de los átomos vecinos.

Por otra parte, se muestran tres grupos de señales correspondientes a los carbonos aromáticos, siendo el de mayor atribuido al anillo más cercano al fragmento difluoruro de boro en los dos tautómeros. Los otros dos grupos de señales, de menor intensidad, se relacionan con el anillo restante, y se encuentran a mayores y menores desplazamientos químicos, relativos al primero. Las señales más desapantalladas se atribuyen al isómero $\mathbf{1}_{\mathbf{Ceto}}$, mientras que las menos desapantalladas corresponden al tautómero enólico $\mathbf{1}_{\mathbf{Enol}}$.

Espectroscopía IR

Se han registrado los espectros IR en estado sólido de todos los complejos en pastilla de KBr en la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1}. Aparecen en todos los casos las bandas correspondientes a los grupos alquiloxifenilo, al *core* tricetonato y al fragmento BF_2.

En la tabla 5.8 se recogen los valores de las frecuencias de vibración de las bandas más características de los espectros de compuestos representativos de cada familia (**1a** – **1d**) junto con su asignación.

Tabla 5.8 Asignación de las bandas más significativas de los espectros IR de los complejos, **1**.

Compuesto		Frecuencias de vibración (cm^{-1})							
Tipo	***n***	***ν*** **(CH)**		***ν*** **(C=C)$_{Ar}$**	***ν*** **(C=O)**		***ν*** **(C=C)$_{enol}$**	***ν*** **(BO)**	***ν*** **(BF)**
1a	12	2921f	2851f	1610f	1596h	1544mf	1506mf	1384m	1041f
1b	12	2920mf	2851mf	1606f	1598mf	1567mf	1506mf	1387m	1035f
1c	12	2920mf	2851mf	1606h	1594mf	1555mf	1505h	1388m	1058f
1d	12	2922mf	2853mf	1608h	1595h	1563mf	1506mf	1382m	1047f

mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, h: hombro

Se observa, de forma general, que las frecuencias de las bandas de vibración *ν*(C=O) y *ν*(C=C) característicos del *core* del ligando disminuyen respecto de las del ligando libre en su forma neutra, hecho consistente con la coordinación del mismo en forma enolato.

En particular, las bandas en torno a 1540 y 1500 cm^{-1}, de las correspondientes *ν*(C=O) y *ν*(C=C) se desplazan aproximadamente 140 y 100 cm^{-1} respecto de las observadas en los ligandos libres, lo que supone una fuerte interacción coordinativa con el grupo BF_2.

La anchura de las bandas mencionadas así como la presencia de hombros en las mismas sugiere que las vibraciones de tensión de los enlaces de la zona del *core* que no interviene

en la coordinación se encuentran solapadas con las primeras, por lo que es difícil establecer una asignación precisa de las mismas.

Por otra parte, la ausencia de bandas asociadas a un grupo carbonílico que no interviene en interacciones de enlace de hidrógeno, así como la presencia de la vibración *v*(C=O), a aproximadamente 1595 cm^{-1}, de la forma enólica, sugiere que el isómero mayoritario en estado sólido es el enólico. Asumiendo esta hipótesis debería observarse una banda *v*(OH), que, sin embargo, no aparece en el espectro, y cuya ausencia se puede justificar si se considera una fuerte interacción de enlace de hidrógeno con los átomos de flúor cercanos, en acuerdo con lo deducido a partir de los espectros ^{1}H-RMN de los complejos en disolución.

Por otra parte, son de destacar también las bandas del fragmento BF_2 unido al enolato. Así, las bandas en torno a 1373 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} se asignan a las vibraciones *v*(BO) y *v*(BF), respectivamente, de acuerdo con los datos de especies relacionadas descritas previamente.[25]

Finalmente, al igual que en los ligandos, las bandas asignadas a las vibraciones *v*(CH) alifáticas en torno a 2900 cm^{-1} y las vibraciones *v*(C=C) aromáticas hacia 1607 cm^{-1} se relacionan con la presencia de los sustituyentes alquiloxifenilo en los complejos.

5.3 Estudio térmico y determinación del comportamiento líquido-cristalino

El estudio térmico de los complejos **1** y el de sus correspondientes ligandos tricetona precursores **2**, se ha efectuado mediante las técnicas habituales de MOP y DSC. Los resultados se recopilan en las tablas 5.9 y 5.10.

Adicionalmente, se han efectuado estudios por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable sobre algunos compuestos seleccionados para confirmar la naturaleza de las mesofases.

5.3.1 Estudio térmico de los ligandos tricetona

Ninguno de los ligandos tricetona, **2**, fue cristal líquido, en acuerdo con la reportada ausencia de mesomorfismo de algunos de los derivados relacionados ya descritos en la bibliografía.[11,18] Sin embargo, puesto que este comportamiento no había sido desarrollado explícitamente, consideramos de interés recopilar las temperaturas de transición de fase de todos los ligandos empleados y descritos en este capítulo, (tabla 5.9).

Tabla 5.9 Transiciones de fase de los compuestos **2** determinadas por DSC y MOP.

Tipo	*n*	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}	Tipo	*n*	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}
2a	**4**	Cr → Cr'	96	48.9[d]	**2b**	**12**	Cr → Cr'	79	11.4
		Cr' → I	100				Cr' → Cr''	92	2.8
	6	Cr → Cr'	97	38.7[d]			Cr'' → I	111	44.7
		Cr' → I	100			**14**	Cr → Cr'	82	22.2[d]
	8	Cr → Cr'	82	11.4			Cr' → Cr''	87	
		Cr' → I	103	35.2			Cr'' → I	108	68.2
	10	Cr → Cr'	86	40.2[d]		**16**	Cr → Cr'	53	57.6[d]
		Cr' → I	99				Cr' → Cr''	67	
	12	Cr → Cr'	67	0.9			Cr'' → I	82	1.2
		Cr' → I	105	48.1		**18**	Cr → Cr'	61	
	14	Cr → Cr'	72	27.3			Cr' → Cr''	65	11.7[d]
		Cr' → I	107	56.6			Cr'' → I	72[c]	
	16	Cr → Cr'	76	13.1					
		Cr' → I	104	67.3					
	18	Cr → Cr'	83	8.4					
		Cr' → I	102	73.7					
2c	**12**	Cr → I	59	114.6	**2d**	**12**	Cr → I	53	78.3
	14	Cr → I	58	90.5		**14**	Cr → I	67	87.6
	16	Cr → I	57	81.7		**16**	Cr → Cr'	50	77.2
	18	Cr → I	58	97.8			Cr' → I	71	67.1
						18	Cr → Cr'	57	53.7
							Cr' → I	77	80.1

[a] Cr = fase sólida, I = líquido isotrópico [b] Temperatura del onset DSC. [c] Detectada por MOP. [d] Procesos solapados.

La observación por MOP indicó la fusión directa desde la fase sólida al líquido isotrópico en un intervalo de temperatura que fue dependiente del grado de sustitución en los grupos aromáticos, así como la presencia de varias fases sólidas previas a la fusión al líquido.

La variación de las temperaturas de fusión se ha analizado en función del número, posición y longitud de las cadenas flexibles unidas a los grupos fenilo, como se recopila en la figura 5.16.

Como era de esperar, los ligandos policatenares, **2b**, **2c** y **2d**, muestran, en general, temperaturas de fusión menores con respecto a las de los monocatenares, **2a**, lo que es consistente con un empaquetamiento menos efectivo de los primeros en estado sólido. Sin embargo, los resultados indicaron un comportamiento diferente en cada familia, como se

especifica a continuación, lo que sugiere que pequeños cambios en la estructura molecular conducen a que se produzcan grandes cambios en las propiedades.

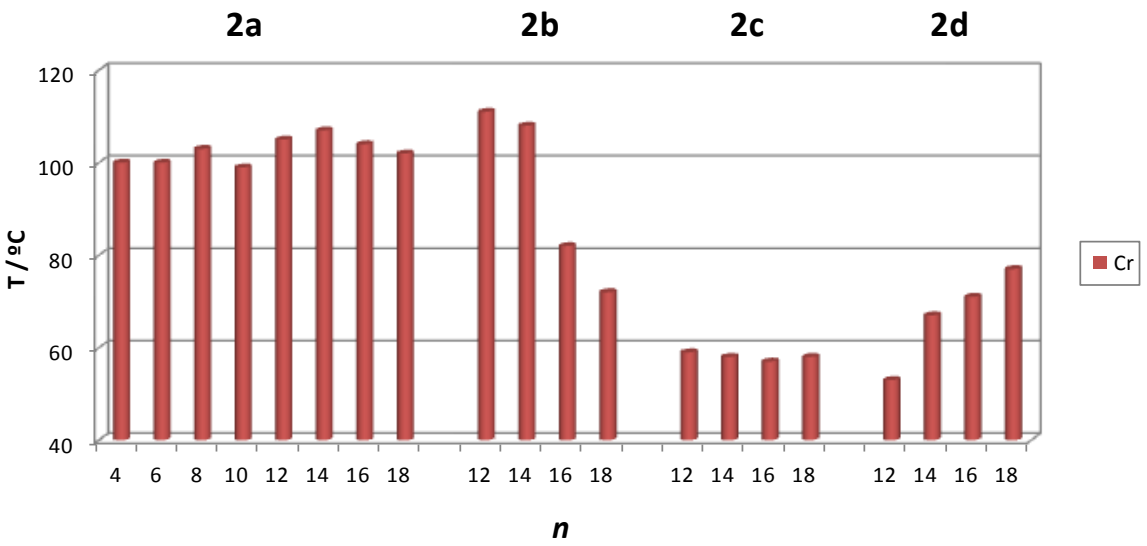


Figura 5.16 Diagrama de barras que representa las temperaturas de fusión de los derivados de tipo **2**.

Para los compuestos de tipo **2a** (con una cadena alquílica en cada sustituyente aromático) y **2c** (con dos cadenas en posición alterna), las temperaturas de fusión no son notablemente modificadas por el incremento de la longitud de las mismas, hecho probablemente debido a que no existe interpenetración de cadenas en el empaquetamiento cristalino, ya que éste debería implicar un aumento de la temperatura de fusión para los derivados de cadena más larga.

Sin embargo, el comportamiento es diferente en los compuestos **2b** (con dos cadenas en posiciones contiguas de los anillos aromáticos). En éstos se observa una disminución de las temperaturas de fusión al aumentar la longitud alquílica, lo que aunque podría conllevar a que se produzca una cierta interdigitación en el sólido, este efecto, no obstante, debe ser contrarrestado por el incremento de la movilidad asociado a las cadenas más largas.

Finalmente, considerando que la presencia de un alto número de cadenas debería dar lugar a las menores temperaturas de fusión de acuerdo con una mayor movilidad molecular, los compuestos más sustituidos, con tres cadenas en cada anillo, **2d**, tendrían que experimentar la fusión a menores temperaturas que los homólogos tetracatenares **2b** y **2c**. Sin embargo, el incremento de las temperaturas de fusión al aumentar la longitud de las cadenas sugiere que, en esta serie, la interpenetración alquílica debe ser más extensa, con el consiguiente aumento de las fuerzas de Van der Waals

5.3.2 Estudio térmico de los complejos del tipo BF_2-tricetonato

Todos los complejos de las familias **1b**, **1c** y **1d**, así como los de la familia **1a** con cadenas alifáticas de 16 y 18 átomos de carbono exhiben comportamiento cristal líquido enantiotrópico.

Tabla 5.10 Transiciones de fase de los complejos (**1**) determinadas por DSC y MOP.

Tipo	*n*	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}	Tipo	*n*	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}
1a	**4**	Cr → I	134	32.6	**1b**	**12**	Cr → SmA	27[c]	
		I → Cr	107	−12.4			SmA → Cr'	54	−87.8
	6	Cr → Cr'	102	1.4			Cr' → I	78	43.3
		Cr' → I	117	14.4		**14**	Cr → SmA	47[c]	
		I → Cr	108	−10.3			SmA → Cr'	59	−18.3
	8	Cr → Cr'	88	8.9			Cr' → I	84	35.0
		Cr' → I	128	23.5		**16**	Cr → Cr'	57	103.7[d]
		I → Cr	119	−22.1			Cr' → SmA	63[c]	
		Cr → Cr'	78	−1.0			SmA → Cr''	72[c]	−68.2
	10	Cr → I	127	30.5			Cr'' → I	82	19.9
		I → Cr	119	−24.7		**18**	Cr → Cr'	58[c]	144.0[d]
	12	Cr → Cr'	88	13.2			Cr' → SmA	65	
		Cr' → I	128	31.5			SmA → Cr''	75	−82.3
		I → Cr	120	−27.2			Cr'' → I	88	50.1
		Cr → Cr'	84	−5.6	**1c**	**12**	Cr → Col_L	51	51.8
	14	Cr → I	132	49.0			Col_L → I	61	0.8
		I → Cr	126	−45.5		**14**	Cr → Col_L	55[c]	55.9[d]
							Col_L → I	62	
	16	Cr → Cr'	103	41.0		**16**	Cr → Col_L	58[c]	99.6[d]
		Cr' → SmC	114	35.4[d]			Col_L → I	71	
		SmC → I	120			**18**	Cr → Col_L	60[c]	141.6[d]
		I → SmC→Cr	108[d]	−35.5[d]			Col_L → I	77	
		Cr → Cr'	87	−23.0	**1d**	**12**	Col_h → I	68[c]	
	18	Cr → Cr'	105				I → Col_h	62[c]	
		Cr' → SmC	114	78.4[d]		**14**	Cr → Col_h	43[c]	34.3[d]
		SmC → I	122				Col_h → I	71	
		I → SmC→Cr	116[d]	−48.0[d]			I → Col_h	61[c]	
		Cr → Cr'	91	−15.5		**16**	Cr → Col_h	48	44.3
							Col_h → I	66	49.5
							I → Col_h	53[c]	
							Col_h → Cr	44	−49.7
						18	Cr → Col_h	57	42.0
							Col_h → I	81	65.0
							I → Col_h	65	−58.4
							Col_h → Cr	49	−15.4

[a] Cr = fase sólida, SmC = mesofase esméctica C, SmA = mesofase esméctica A Col_L = mesofase discótica lamelar Col_h = mesofase columnar hexagonal, I = líquido isotrópico. [b] Temperatura del onset DSC. [c] Detectada por MOP. [d] Procesos solapados.

Los datos térmicos se recopilan en la tabla 5.10 y las figuras 5.17a, 5.19a, 5.21a y 5.23a, representan las temperaturas de transición e intervalos de estabilidad de las distintas fases en función del número de átomos de carbono de las cadenas alquílicas para cada familia de compuestos.

Es interesante destacar que en las distintas familias se han encontrado mesofases diferentes, hecho que se relaciona con la distinta geometría molecular determinada por la sustitución en los grupos aromáticos del ligando. Así, se ha observado comportamiento esmectogénico en los compuestos **1a** y **1b**, que contienen respectivamente una o dos cadenas alquiloxi contiguas en los grupos fenilo, mientras que la forma discótica de los complejos impuesta por la presencia de dos cadenas alternadas, **1c**, o tres cadenas, **1d**, implica la formación de mesofases discóticas lamelares y columnares respectivamente.

Para una mayor comprensión de los resultados, se procede, en primer lugar, a describir el comportamiento térmico de los compuestos de cada familia por separado para, a continuación, efectuar un estudio comparativo.

*Complejos **1a***

En la serie **1a**, solo aquellos complejos portadores de cadenas alquílicas largas (n = 16, 18) exhibieron comportamiento líquido-cristalino, mientras que el resto de derivados, ($n \leq$ 14) no son mesomórficos, sino que muestran polimorfismo cristalino y una fusión directa desde la última fase sólida al líquido isotrópico. El hecho de que solamente los derivados que presentan cadenas alquílicas muy largas sean mesomórficos puede explicarse en base al requerimiento de alcanzar una relación anisométrica molecular largo/ancho apropiada, adicionalmente a la conjugación más extensa del *core* del ligando tricetonato.

Los compuestos **1a** (n = 16, 18) exhiben mesofases enantiotrópicas identificadas como SmC de acuerdo con la característica textura *schlieren*[26] característica observada bajo luz polarizada (figura 5.17b).

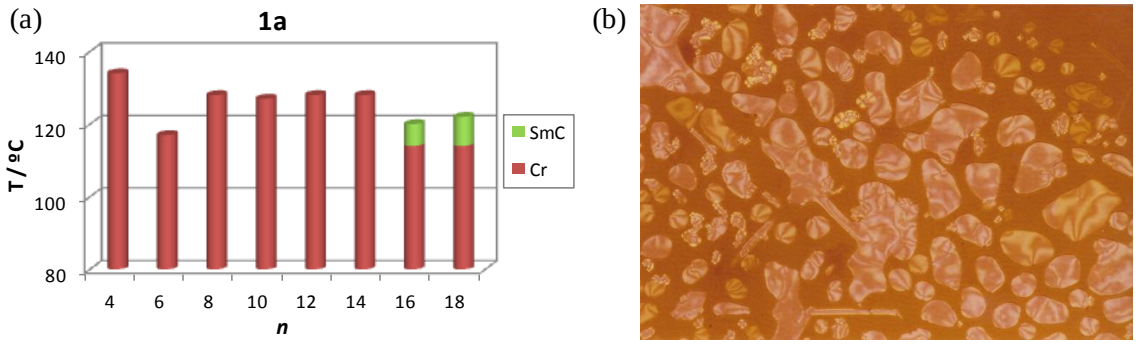


Figura 5.17 Diagrama de barras con los intervalos de existencia de las distintas fases de los compuestos **1a** en el calentamiento (**a**). Micrografía bajo luz polarizada del compuesto **1a (*n* = 16)** a 115 ºC en el enfriamiento, que muestra una textura *schlieren* (**b**).

Los estudios por calorimetría diferencial de barrido apoyan este resultado. Así, los termogramas de los complejos **1a (*n* = 16,18)** muestran, en el calentamiento, un pico endotérmico relacionado con una transición sólido – sólido, seguido por dos picos solapados que corresponden a las transiciones de sólido – mesofase y mesofase – líquido isotrópico. En el proceso de enfriamiento, aunque la mesofase había sido reconocida indudablemente por MOP previamente a la cristalización, en los termogramas se observa un único pico ancho que corresponde a las dos transiciones de fase solapadas (figura 5.18).

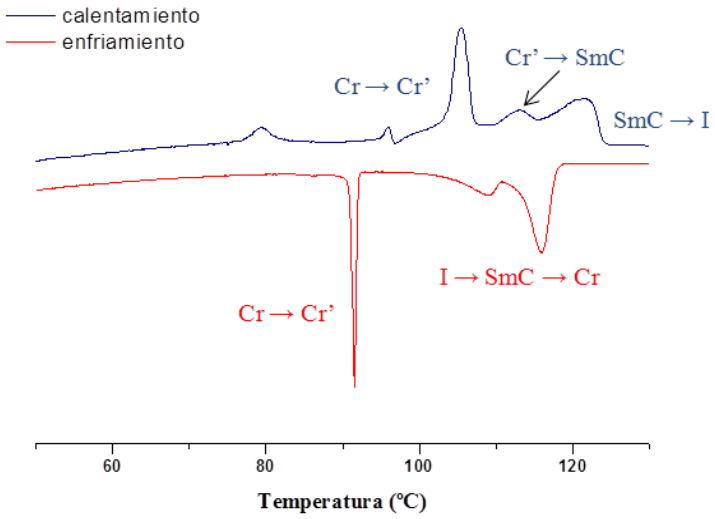


Figura 5.18 Termograma de DSC del compuesto **1a (*n* = 18)**.

El intervalo de existencia de la mesofase es estrecho, ya que ocurre entre 114 y 122 ºC. La temperatura de fusión es semejante para los dos compuestos, mientras que el que contiene las cadenas más largas (*n* = 18) exhibe una mayor temperatura de *clearing*, lo que indica que se produce una ligera expansión del intervalo de la mesofase al acrecentar la longitud alquílica.

Como resultado de interés hay que destacar que, al contrario que lo mostrado por los complejos BF_2-β-dicetonato en los que los ligandos son monocatenares y simétricamente sustituidos, que no exhiben mesomorfismo,[27] los compuestos análogos de ligandos tricetonato, aquí estudiados, sí se comportan como cristales líquidos. Sin embargo, aunque las temperaturas de transición de fase no son excesivamente altas, los intervalos de estabilidad de la mesofase son todavía estrechos y están restringidos a aproximadamente 6 – 8 ºC.

*Complejos **1b***

Los compuestos de la serie **1b** también presentaron comportamiento mesomórfico. La observación por MOP permitió detectar fácilmente en el calentamiento la aparición de una fase con intensa birrefringencia y elevada movilidad, en el intervalo de 27 – 65 ºC en función de la longitud de las cadenas alquílicas. Aunque no se evidenció una textura claramente definida, la presencia de dominios cónico-focal y estelas oleaginosas en los bordes de la preparación sugieren que la mesofase puede ser asignada como SmA.[26] (figura 5.19b).

Al aumentar la temperatura, se observa en todos los casos, un comportamiento peculiar, ya que la mesofase solidifica en el intervalo de entre 54 y 75 ºC para los distintos compuestos, lo que fue observado por una rotura de la textura característica así como por una pérdida de la movilidad. Tras la cristalización se produjo la fusión del nuevo sólido formado al líquido isotrópico.

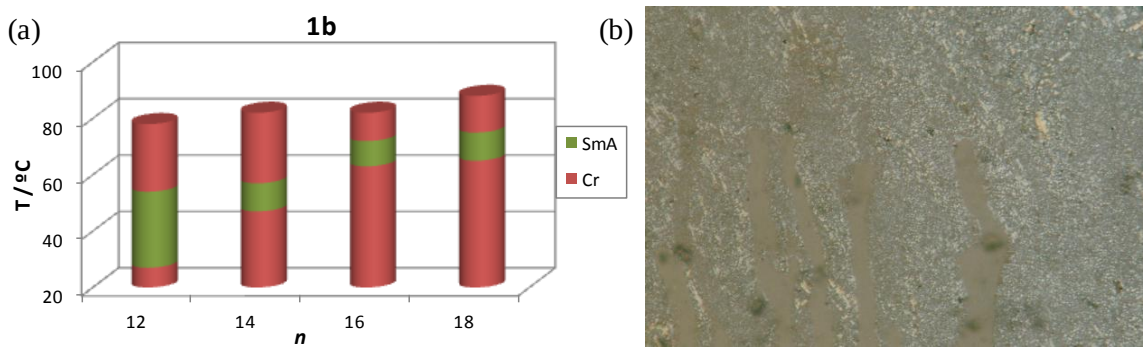


Figura 5.19 Diagrama de barras con los intervalos de existencia de las distintas fases de los compuestos **1b** en el calentamiento (**a**). Micrografía bajo luz polarizada del compuesto **1b (*n* = 18)** a 70 ºC en el calentamiento, que muestra una textura de estelas oleaginosas (**b**).

Los termogramas DSC (figura 5.20) confirman este comportamiento de acuerdo con la presencia de dos picos endotérmicos correspondientes a una transición sólido – sólido y a la de fusión a la mesofase seguidos de un pico exotérmico asociado a su cristalización, y un pico endotérmico relacionado con la fusión del sólido que se había formado a partir de la mesofase.

Durante el enfriamiento a partir del líquido isotrópico, las mesofases fueron casi imperceptibles en la observación por MOP. De acuerdo con ello, en los termogramas se registró un único pico atribuido a la cristalización. Ambas evidencias sugieren que, tal vez la formación de la mesofase en el enfriamiento debe ser un proceso muy lento, o, alternativamente, éste se encuentra solapado con la cristalización.

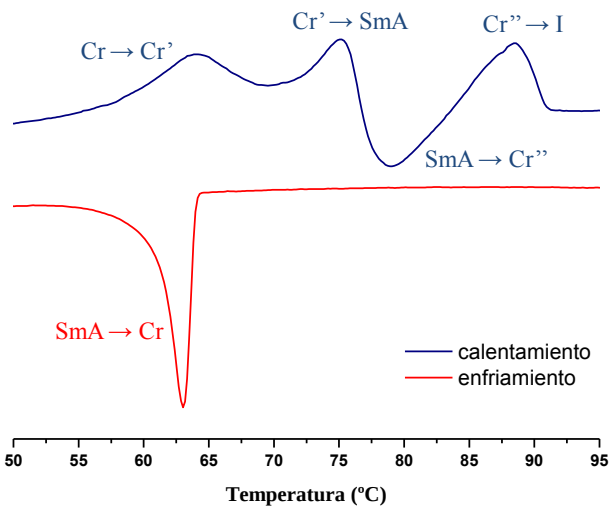


Figura 5.20 Termograma de DSC del compuesto **1b (*n* = 18)**.

El diagrama de barras de la figura 5.19a, recoge la variación de las temperaturas de transición de los compuestos en función de la longitud de las cadenas alquílicas. En éste se observa que el incremento de las longitudes conlleva también un aumento de las temperaturas de cambio de fase así como que el intervalo de estabilidad de las mesofases se mantiene, en general, constante en torno a 10 ºC, salvo para el complejo con *n* = 12, en el cual, debido al notablemente bajo valor de su temperatura de fusión presenta un intervalo de 27 ºC antes de la cristalización.

*Complejos **1c***

En lo que concierne a los compuestos de la familia **1c**, todos ellos exhibieron, de nuevo, un comportamiento líquido-cristalino similar. Las observaciones por MOP a la velocidad habitual de 10 ºC/min fracasaron en la identificación de la mesofase, ya que solamente pudo observarse una apariencia viscosa previamente a la aparición del líquido isotrópico. Sin embargo, en experimentos adicionales llevados a cabo a una velocidad de calentamiento de 1 ºC/min sí permitieron observar la aparición de una textura fibrosa birrefringente que se mantiene hasta la isotropización.

Desde el líquido isotrópico, los compuestos se enfriaron muy lentamente, a la velocidad de 1 ºC/min, manteniendo la temperatura constante un cierto tiempo tras cada descenso de 5 ºC. De esta forma sí pudo observarse la aparición de la mesofase, cuya textura *fan-shaped* rota (figura 5.21b) sugiere su identificación como columnar lamelar (Col_L).[28,29] Finalmente, tras 12 horas a temperatura ambiente se pudo observar la cristalización de los compuestos.

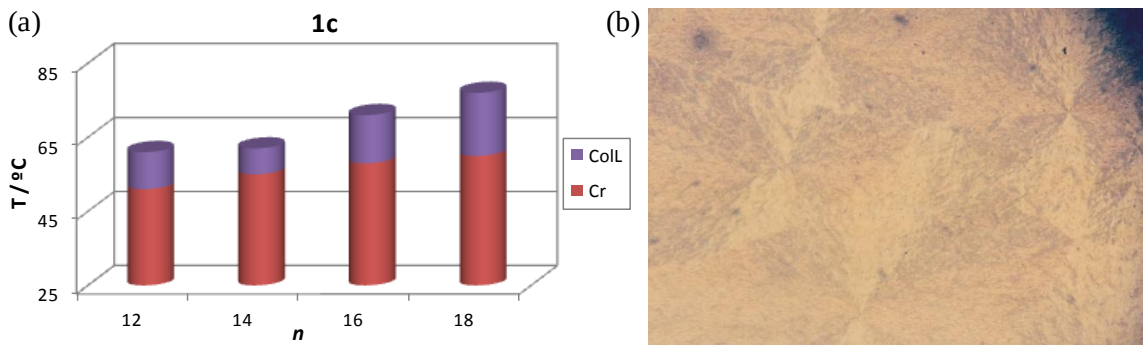


Figura 5.21 Diagrama de barras con los intervalos de existencia de las distintas fases de los compuestos **1c** en el calentamiento (**a**). Micrografía bajo luz polarizada del compuesto **1c (*n* = 16)** a 60 ºC en el enfriamiento, que muestra una textura *fan-shaped* rota (**b**).

Los termogramas DSC registrados a 10 ºC/min únicamente presentan un pico endotérmico amplio que corresponde a las transiciones de fase de fusión y *clearing* solapadas, a excepción del presentado en la figura 5.22 correspondiente al compuesto de *n* = 12, que sí exhibió los dos picos esperados. En general, debido a que las temperaturas de transición son próximas a la temperatura ambiente y a que no pueden efectuarse registros a la velocidad necesaria para la observación de los procesos de transformación de fase, los termogramas no permitieron confirmar el comportamiento establecido por MOP para el resto de los complejos de la serie.

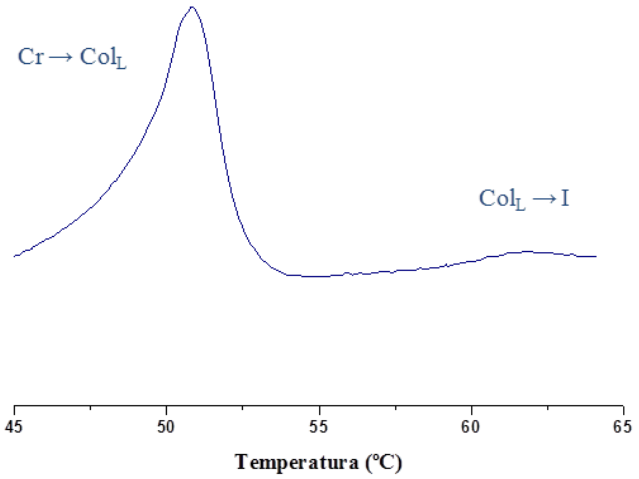


Figura 5.22 Termograma de DSC del compuesto **1c (*n* = 12)**.

En el diagrama de barras de la figura 5.21a se representan los intervalos de existencia de la mesofase Col_L en función de la longitud alquílica. Cabe destacar que las mesofases aparecen entre 50 y 60 ºC y se mantienen hasta aproximadamente 61 – 77 ºC. Como es habitual, las fuerzas de Van der Waals se incrementan con el aumento del número de átomos de carbono en las cadenas, lo que conduce a un aumento de las temperaturas de fusión y *clearing*. Los intervalos de estabilidad de la mesofase siguen la misma tendencia, alcanzando el valor más amplio para el compuesto **1c (*n* = 18)**.

*Complejos **1d***

Las observaciones por MOP de los compuestos **1d** indicaron también su mesomorfismo enantiotrópico en todos los casos. Al calentar desde la fase sólida inicial, se formó una fase birrefringente, con la excepción del compuesto portador de cadenas alquílicas de 12 átomos de carbono, el cual exhibe dicha fase ya a temperatura ambiente. Durante el enfriamiento desde el líquido isotrópico, se pudo observar una textura dendrítica con defectos birrefringentes lineales, la cual subsecuentemente dio lugar a texturas mosaico con regiones pseudo-cónico focales (figura 5.23b). Estas texturas son típicas de las mesofases columnares hexagonales Col_h.[28,30,31]

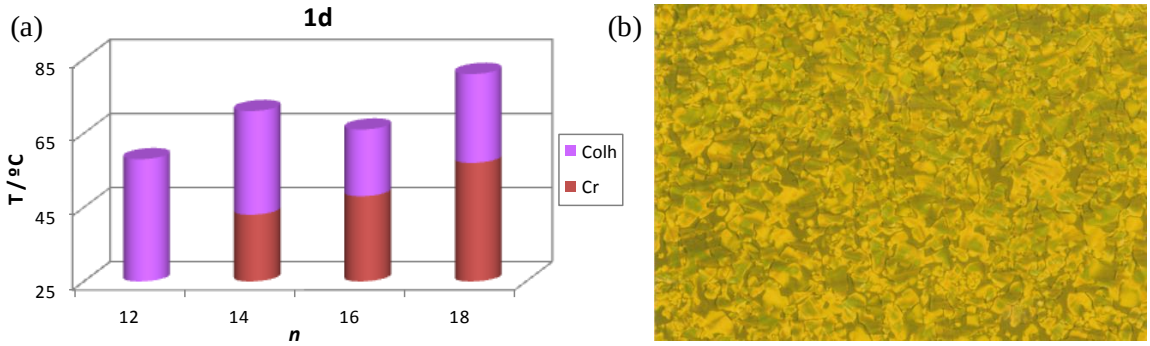


Figura 5.23 Diagrama de barras con los intervalos de existencia de las distintas fases de los compuestos **1d** en el calentamiento (**a**). Micrografía bajo luz polarizada del compuesto **1d (*n* = 14)** a 54 ºC en el enfriamiento, que muestra una textura mosaico (**b**).

Los termogramas DSC (figura 5.24) confirmaron este comportamiento. En el calentamiento presentan los picos endotérmicos correspondientes a las transiciones de fase observadas, así como los picos exotérmicos en el enfriamiento relativos a las transiciones de fase inversas.

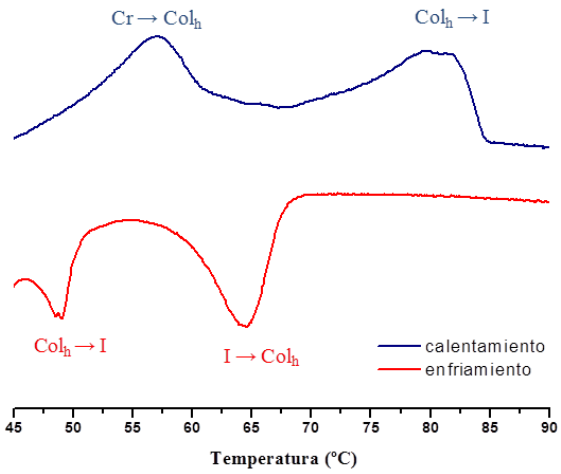


Figura 5.24 Termograma de DSC del compuesto **1d (*n* = 18)**.

Como puede observarse en el diagrama (figura 5.23a), tanto las temperaturas de fusión como las de *clearing* aumentan a medida que lo hace la longitud de la cadena alquílica, como también ha sido mostrado por los complejos análogos **1a** y **1c**. También, al igual que en éstos, el intervalo de estabilidad tiende a disminuir, lo que permite establecer que los mejores resultados se alcanzan para el derivado más corto de la familia, que exhibe la mesofase Col_h a temperatura ambiente y con un intervalo de existencia de 35 ºC.

Difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable

Algunos derivados mesomórficos de las familias **1a** – **1d** se han seleccionado para efectuar estudios de difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable con el objetivo de confirmar la naturaleza atribuida a las mesofases según la observación por MOP.

Los resultados del estudio se recopilan en la tabla 5.11. Los espaciados calculados (d_{calc}) se han obtenido a partir del ratio característico del espacio recíproco para las simetrías lamelar o hexagonal considerando el primer pico observado como el correspondiente a las reflexiones (001) y (100), respectivamente. Los parámetros de red se han calculado de acuerdo con los métodos utilizados en la bibliografía y que se indican así mismo en la tabla 5.11.[28,30]

El compuesto **1a (*n* = 16)** se ha seleccionado como ejemplo representativo de los complejos líquido-cristalinos de la familia **1a**. Las medidas de rayos X a temperatura variable confirman su mesomorfismo esméctico. La figura 5.25 representa el difractograma del compuesto a 115 ºC en el calentamiento, temperatura a la cual la existencia de la mesofase había sido probada.

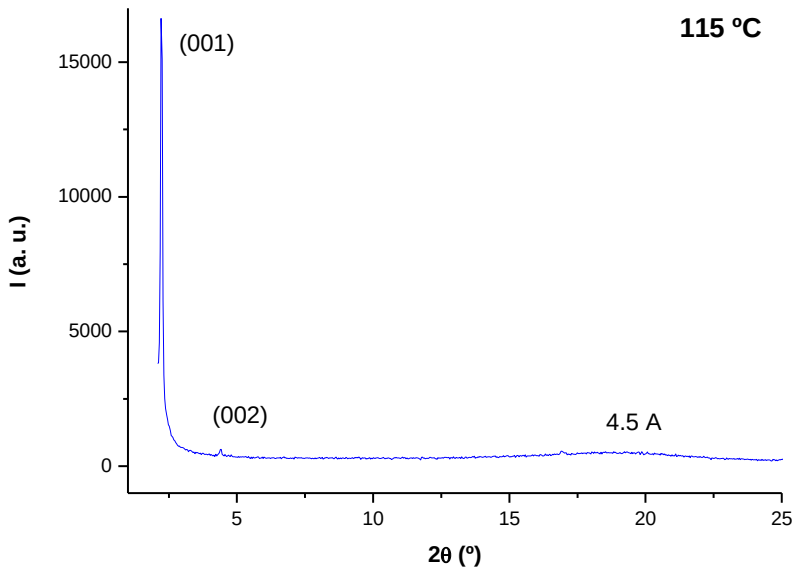


Figura 5.25. Difractograma del compuesto **1a (*n* = 16)** a 115 ºC en el calentamiento.

Tabla 5.11 Resultados del estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable para ejemplos seleccionados de complejos del tipo **1**.

Tipo	*n*	Fase	T (ºC)[a]	2θ (º)	*d* obs[b] (Å)	*d* calc[b] (Å)	[*hkl*][c]	Parámetros[d]
1a	**16**	SmC	115	2.2	39.6	39.6	001	l = 39.9 Å
				2.4	20.1	19.8	002	
				19.5	4.5	–	–	
1b	**18**	SmA	68	1.6	56.4	56.4	001	l = 57.0 Å
				3.2	27.8	28.2	002	
				4.7	18.9	18.8	003	
				5.9	14.9	14.1	004	
				19.5	4.5	–	–	
1c	**16**	Col_L	60	3.5	25.5	25.5	001	l = 25.5 Å
				7.0	12.7	12.7	002	
				19.5	4.5			
	18	Col_L	64	3.3	26.5	26.5	001	l = 27.1 Å
				6.5	13.6	13.3	002	
				9.6	9.2	8.9	003	
				19.5	4.5	–	–	
1d	**16**	Col_h	60	3.0	29.6	29.6	100	a = 34.3 Å
				5.2	17.1	17.1	110	
				5.9	15.0	14.8	200	
				7.9	11.2	11.2	210	
				22.1	4.0	–	001	
				19.5	4.5	–	–	
	18	Col_h	65	2.7	32.4	32.4	100	a = 36.6 Å
				4.7	19.7	18.7	110	
				5.4	16.3	16.2	200	
				7.9	11.2	12.2	210	
				22.2	4.0	–	001	
				19.5	4.5	–	–	

[a] En el calentamiento. [b] d_{obs} y d_{calc} son los espaciados medidos y calculados. [c] [*hkl*] son los índices de Miller de las reflexiones. [d] Para las fases lamelares: periodicidad lamelar $l = (\sum l d_{00l})/N_{00l}$, donde N_{00l} es el número de reflexiones 00*l*. Para la fase columnar hexagonal: parámetro de red $a = \sum d_{hk} \sqrt{(h^2 + k^2 + hk)}/\sqrt{(3N_{hk})}$, donde N_{hk} es el número de reflexiones *hk* 0.

Éste muestra dos picos agudos que se encuentran en una relación 1 : 1/2 en la región de ángulos bajos, y se indexan como las reflexiones (001) y (002), indicativas de una estructura lamelar. Además, un halo amplio en la región de ángulos medios, con un espaciado de, aproximadamente 4.5 Å corresponde al orden líquido de las cadenas alquílicas en la mesofase. Este patrón se encuentra tanto en el proceso de calentamiento como en el de enfriamiento, poniendo así de manifiesto el comportamiento enantiotrópico de los compuestos. Este resultado, junto con la textura *schlieren* observada por MOP para todas las mesofases de los compuestos **1a**, permite su asignación como SmC.

En los compuestos de la serie **1b**, la identificación de la mesofase esméctica ha sido más difícil de establecer ya ésta cristaliza en el calentamiento después de formarse. Esta característica, junto con el solapamiento de las transiciones sólido – sólido y sólido – mesofase, ha impedido la obtención de difractogramas en los que haya una ausencia plena de picos de difracción originados por la fase sólida.

En particular, la figura 5.26 recoge el difractograma del complejo **1b (*n* = 18)** a 68 ºC en el calentamiento, temperatura a la que la mesofase se había observado, pero a la cual aún debe quedar parte de fase sólida que no se ha fundido, a la vez que podría empezar la cristalización de la misma. Sin embargo, sí es posible diferenciar cuatro picos agudos a ángulos bajos, con una razón de espaciados 1 : 1/2 : 1/3 : 1/4 se asocian a las reflexiones (001), (002), (003) y (004), lo que confirma la naturaleza esméctica de la mesofase, había establecida previamente por MOP.

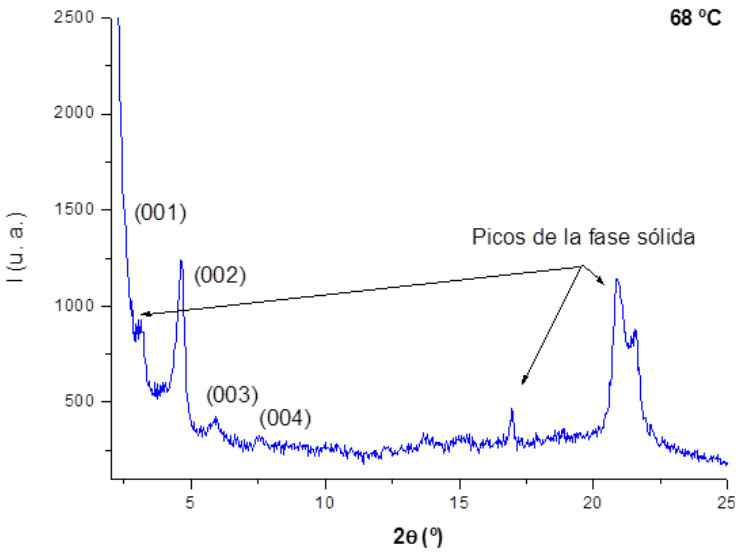


Figura 5.26. Difractograma del compuesto **1b (*n* = 18)** a 68 ºC en el calentamiento.

La mesofase observada para los compuestos **1c**, asignada como del tipo Col_L, ha sido indudablemente confirmada a partir del patrón de difracción de los compuestos **1c (*n* = 16)** y **1c (*n* = 18)** medidos a las temperaturas de existencia de la mesofase. En ambos casos, los difractogramas muestran, tanto en el calentamiento como en el enfriamiento, dos o tres picos asignados como las reflexiones (001), (002) y (003) con una relación de espaciados 1 : 1/2 : 1/3 propia de una fase lamelar. Adicionalmente, la presencia de una banda difusa a 4.5 Å, en la región de ángulos medios indica el orden fluido de las cadenas flexibles (figura 5.27).

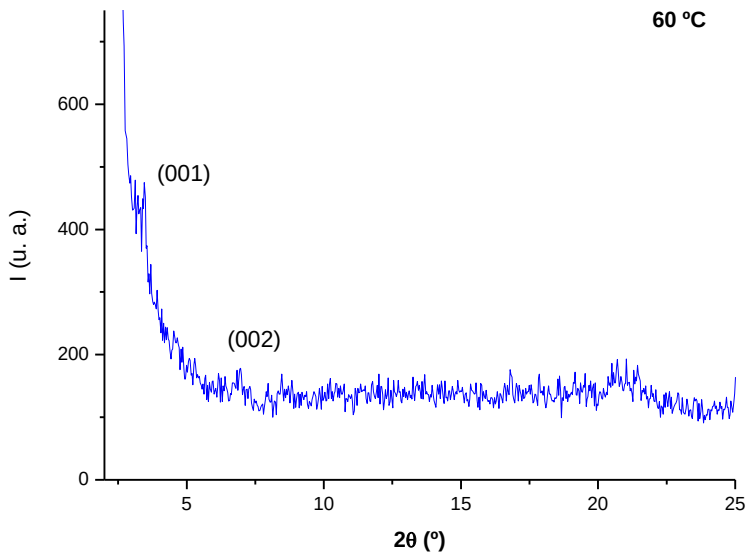


Figura 5.27. Difractograma del compuesto **1c (*n* = 16)** a 60 ºC en el calentamiento.

Por último, la naturaleza columnar hexagonal de las mesofases exhibidas por los compuestos **1d** se ha determinado a partir de los patrones de difracción a las temperaturas de la mesofase para los compuestos **1d (*n* = 16)** y **1d (*n* = 18)** como ejemplos seleccionados (figura 5.28). Éstos presentan un máximo fundamental a ángulos bajos correspondiente a la reflexión (001), seguido por una serie de picos de intensidad débil con una relación de espaciados de 1 : 1/√3 : 1/√4 : 1/√7, correspondiente a las reflexiones (110), (200) y (210) de un ordenamiento hexagonal.

Por otra parte, una banda ancha en la región de ángulos medios, con un espaciado de 3.4 Å es consistente con un apilamiento π-π entre unidades mesogénicas dentro de cada columna. El máximo difuso centrado a aproximadamente 4.5 Å se relaciona, de nuevo, con el orden fluido de las cadenas alquílicas en la mesofase.

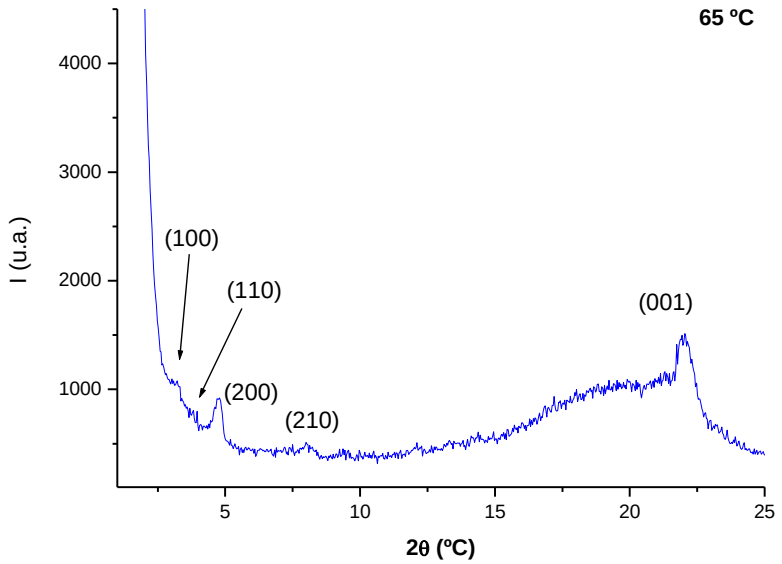


Figura 5.28. Difractograma del compuesto **1d (*n* = 18)** a 65 ºC en el calentamiento.

Estudio térmico comparativo

Al analizar el mesomorfismo mostrado por los complejos de las diferentes familias se pueden remarcar algunos aspectos de interés.

– En primer lugar, ha quedado probada la eficacia del *core* del ligando β,δ-tricetonato para lograr complejos mesomórficos. Al comparar los resultados con los de los complejos relacionados que contienen ligandos β-dicetonato, y que no fueron líquido-cristalinos, se determina que la presencia de un *core* rígido más extenso que implica una expansión de la conjugación π y de la polarización molecular ha sido útil para inducir mesomorfismo en aductos del fragmento BF_2.

– Por otra parte, cabe recordar que en los capítulos anteriores se determinó que la asimetría molecular en los ligandos, relativa a la diferente longitud de las cadenas alquílicas en los dos sustituyentes aromáticos o a la presencia en éstos de un diferente número de cadenas, eran requerimientos necesarios para alcanzar mesomorfismo en los correspondientes complejos. Sin embargo, este requerimiento no es necesario cuando se emplea el ligando β,δ-tricetonato frente al fragmento difluoruro de boro, en cuyo caso siempre se alcanza comportamiento líquido cristalino, incluso a temperatura ambiente.

– También es destacable el hecho de poder modular el tipo de mesomorfismo exhibido por los complejos por un diseño específico y controlado de los ligandos, ya que el principal factor que gobierna el tipo de mesofase alcanzada es la geometría molecular. Ésta es impuesta por el número y posición de las cadenas alquílicas en los sustituyentes aromáticos de las posiciones 1 y 5 del esqueleto tricetona del ligando. Así, los compuestos que presentan una o dos cadenas adyacentes en cada anillo fenilo presentan comportamiento esmectogénico, de acuerdo con su forma calamítica. Por el contrario, los complejos adquieren una forma discótica cuando presentan dos cadenas alternas o tres cadenas en los sustituyentes aromáticos, y así, como consecuencia, exhiben mesofases discóticas lamelares y columnares hexagonales, respectivamente.

Finalmente, es también interesante comparar las temperaturas de transición de fase de los complejos pertenecientes a las cuatro familias para establecer los factores que dan lugar a los mejores resultados.

– Los derivados monocatenares **1a** poseen las temperaturas de fusión y *clearing* más altas y los intervalos de existencia de la mesofase más estrechos. Así, parece que el uso de sistemas policatenares es un factor determinante para lograr alcanzar temperaturas de transición más bajas que eventualmente permitan obtener materiales más adecuados para su implantación tecnológica.

– De entre los compuestos policatenares **1b** – **1d**, cabe destacar que, en cada familia, las temperaturas de transición son más altas para aquellos complejos que contienen cadenas alquílicas largas, lo que determina que el empleo de cadenas flexibles cortas es un requerimiento para lograr mesógenos a temperatura cercana a la ambiente.

– Por otra parte, las temperaturas de fusión aparecen en un intervalo semejante para los compuestos **1b** y **1d**, mientras que aquéllas de los compuestos **1c** son ligeramente superiores. Así mismo, como las temperaturas de *clearing* son mucho mayores en los derivados de tipo **1d**, y las mesofases de la familia **1b** experimentan cristalización durante el calentamiento, los intervalos de estabilidad de la mesofase se extienden aproximadamente 10, 15 y 30 ºC para los complejos **1b**, **1c** y **1d**, respectivamente. Por lo tanto, parece que los complejos portadores de seis cadenas alquílicas periféricas presentan las mejores propiedades como materiales cristal líquido.

5.4 Estudio fotofísico de las tricetonas y los complejos BF_2-tricetonato

El estudio fotofísico de los ligandos tricetona libres **2** así como de sus correspondientes complejos de BF_2 **1** se ha efectuado sobre ejemplos representativos de cada serie, de tal manera que los factores relativos al número, posición y longitud de las cadenas alquílicas han podido ser analizados para establecer su influencia en las propiedades fotofísicas. Así, el comportamiento luminiscente de los ligandos **2a (*n* = 8, 12)**, **2b (*n* = 14, 16)**, **2c (*n* = 16)** y **2d (*n* = 16, 18)**, así como el de sus correspondientes complejos **1a (*n* = 8, 12)**, **1b (*n* = 14, 16)**, **1c (*n* = 16)** y **1d (*n* = 16, 18)** se ha estudiado detalladamente.

5.4.1 Caracterización fotofísica

Los espectros de absorción, emisión y excitación de los ligandos β,δ-tricetona **2** y de sus correspondientes complejos **1** antes indicados se han registrado en disolución de diclorometano, en concentración de aproximadamente 10^{-5} – 10^{-6} M y a temperatura ambiente. Los espectros de emisión en estado sólido también han sido registrados. Los resultados obtenidos se recopilan en las tablas 5.12 y 5.13.

Los derivados β,δ-tricetona **2** muestran bandas de absorción centradas a aproximadamente 391 – 409 nm, longitudes de onda características de las transiciones electrónicas π-π* de los ligandos tipo β-dicetona quelantes,[27,32] mientras que en los complejos BF_2-β,δ-tricetonato **1**, los máximos de las bandas de absorción se encuentran centrados a aproximadamente 433 – 474 nm.

Considerando la emisión de fluorescencia, se ha observado que la complejación de los ligandos libres al fragmento difluoruro de boro ha dado lugar a un desplazamiento espectral hacia el rojo. Así, mientras los espectros muestran, en todos los casos, una banda ancha con una estructura vibrónica no resuelta a 418 – 470 nm para los ligandos **2**, ésta se desplaza a 483 – 525 para los complejos **1**.

La figura 5.29 muestra la emisión de ejemplos representativos de cada familia de complejos (**1a – 1d**) bajo luz UV (λ_{exc} = 365 nm).

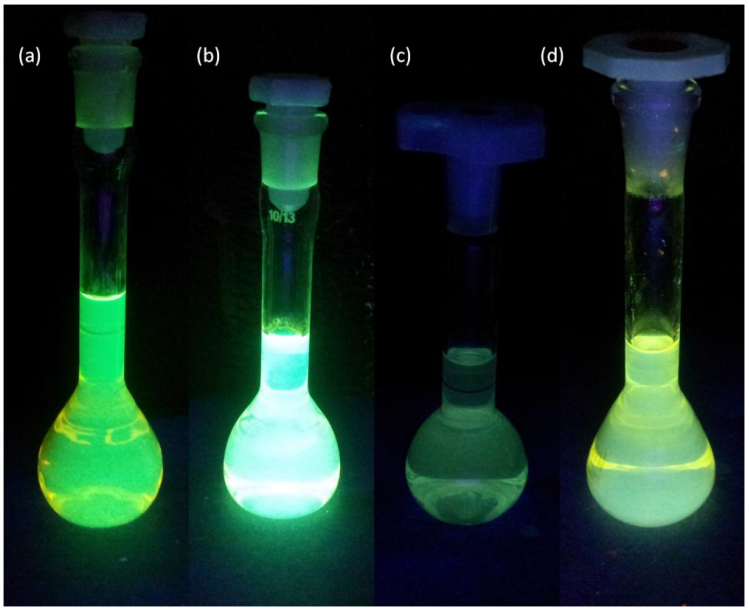


Figura 5.29 Disoluciones en diclorometano de **1a (*n* = 8)** (5.4×10^{-5} M) (**a**), **1b (*n* = 16)** (5.3×10^{-5} M) (**b**), **1c (*n* = 16)** (5.6×10^{-5} M) (**c**) y **1d (*n* = 18)** (5.0×10^{-5} M) (**d**) bajo luz UV (λ_{exc} =365 nm).

Tabla 5.12 Caracterización fotofísica de los complejos **1a**, **1c**, **1d**, y de los ligandos **2a**, **2c** y **2d**.

Tipo		*n*	Cadenas	$\lambda_{abs}^{max,a}$ / nm	ε^{b} / 10^4	$\lambda_{em}^{disol,a}$ / nm	$\Delta\lambda^{c}$	Φ_F^{d}	$\lambda_{em}^{solido,a}$ / nm
Ligandos	**2a**	**8**	2	403	2.9	442	39	0.02	520
	2a	**12**	2	403	2.0	442	39	0.02	495
	2c	**16**	4	391	1.5	450	59	0.01	490
	2d	**16**	6	409	1.2	470	61	0.04	511
	2d	**18**	6	409	0.6	469	60	0.05	520
Complejos	**1a**	**8**	2	465	4.6	490	25	0.36	593
	1a	**12**	2	465	3.5	490	25	0.34	590
	1c	**16**	4	465	1.9	496	31	0.04	543
	1d	**16**	6	474	2.6	534	67	0.11	600
	1d	**18**	6	435	1.0	525	90	0.11	581

[a] Error estimado: ± 1 nm. [b] Coeficiente de absortividad molar en $Lmol^{-1}cm^{-1}$. [c] Desplazamiento de Stokes. [d] Rendimiento cuántico de fluorescencia determinado utiliazando como patrón una disolución de acridina yellow (Φ_F = 0.47) o una disolución de sulfato de quinina en ácido sulfúrico 0.1 M (Φ_F = 0.54); error estimado: ± 5%.

Por otra parte, cabe destacar que, en general, el aumento de la longitud de cadena alquílica no produce variaciones espectrales significativas, como puede observarse comparando los resultados de los complejos **1a** y **1b** y de los ligandos **2a** y **2d**.

En los ligandos **2**, el aumento del número de cadenas desde dos en el tipo **2a** a cuatro en los tipos **2b** y **2c** o seis en el tipo **2d**, prácticamente no afecta al estado fundamental de las moléculas, al no modificarse sustancialmente las bandas de absorción. Sin embargo, en el estado excitado, la posición del máximo sí parece depender del número de cadenas presentes en la molécula, ya que se evidencia un desplazamiento batocrómico de la banda de emisión desde 442 nm en los compuestos del tipo **2a** a 450 nm en los de tipo **2c** y 470 nm en los de tipo **2d**. Este hecho debe estar originado por el fuerte efecto electrodonante de los grupos alquiloxi, que se incrementa al aumentar el grado de sustitución, lo que disminuye el *gap* energético, análogamente a lo observado en los complejos portadores de ligandos β-dicetonato (capítulos 3 y 4).

Por el contrario, en los complejos **1**, el incremento del número de grupos alquiloxi no produce cambios significativos en las características espectrales al pasar de los que contienen dos cadenas (tipo **1a**) a cuatro (tipo **1c**). Contrariamente, la presencia de seis cadenas (tipo **1d**) da lugar a un desplazamiento hacia el rojo de las bandas de absorción y emisión. Al igual que en el caso de los ligandos, esta característica puede ser explicada por un incremento de la donación electrónica hacia el grupo BF_2, al existir un mayor número de grupos electrodonantes en la molécula.

La posición de las cadenas alquílicas en los compuestos tetracatenares (**2b, 2c**, **1b** y **1c**) también es un factor relevante en cuanto a su influencia sobre el comportamiento espectral (tabla 5.13). Los derivados **1b** y **2b**, con dos cadenas adyacentes en cada sustituyente, muestran bandas de absorción de mayor energía comparadas con las de los compuestos de tipo **1c** y **2c**, en los que las cadenas alquílicas están en posiciones separadas de los anillos fenilo. Esto permite concluir que el efecto electrodonante de los grupos alquiloxi se potencia de alguna manera cuando los dos grupos se encuentran en posición relativa meta. Se requerirían estudios teóricos futuros para establecer cómo la posición de las cadenas afecta a los niveles energéticos de las diferentes moléculas.

Por otra parte, Los rendimientos cuánticos de fluorescencia se han calculado usando como estándares sulfato de quinina para el caso de los ligandos **2** y *acridine yellow* para los complejos **1**. Todos los ligandos estudiados muestran valores muy bajos de rendimiento cuántico (ϕ_F = 0.003 – 0.05).

Por el contrario, los correspondientes complejos de boro presentaron valores superiores a los de los ligandos, encontrándose los resultados más destacables en los complejos **1a** y

1b con valores de ϕ_F = 0.34 – 0.36 y ϕ_F = 0.67 – 0.71, respectivamente. Sorprendentemente, la posición de las cadenas parece ser un factor de mayor influencia sobre el rendimiento cuántico de fluorescencia que el número de cadenas alquílicas.

Tabla 5.13 Caracterización fotofísica de los complejos **1b** y **1c** y de los ligandos **2b** y **2c**.

Tipo		*n*	Cadenas	$\lambda_{abs}^{max,a}$ / nm	ε^{b} / 10^4	$\lambda_{em}^{disol,a}$ / nm	$\Delta\lambda^{c}$	Φ_F^{d}	$\lambda_{em}^{solido,a}$ / nm
Ligandos	**2b**	**14**	4	400	5.8	455	108	0.005	500
	2b	**16**	4	398	2.1	418	83	0.003	487
	2c	**16**	4	391	1.5	450	59	0.01	490
Complejos	**1b**	**14**	4	433	1.3	483	50	0.67	560
	1b	**16**	4	433	1.3	483	50	0.71	560
	1c	**16**	4	465	1.9	496	31	0.04	543

[a] Error estimado: ± 1 nm. [b] Coeficiente de absortividad molar en $Lmol^{-1}cm^{-1}$. [c] Desplazamiento de Stokes. [d] Rendimiento cuántico de fluorescencia determinado utiliazando como patrón una disolución de acridina yellow (Φ_F = 0.47) o una disolución de sulfato de quinina en ácido sulfúrico 0.1 M (Φ_F = 0.54); error estimado: ± 5%.

Cabe recordar en este punto que en los complejos análogos basados en ligandos β-dicetonato (capítulos 3 y 4), el aumento del número de grupos alquiloxi en el conjunto de la molécula contribuye a disminuir la eficiencia de la emisión fluorescente. En los complejos de ligandos tricetonato, como el rendimiento cuántico es notablemente inferior en los tipos **1c** y **1d**, se sugiere que la presencia de grupos flexibles en la posición 5 de los anillos fenilo tiende a disminuir la eficiencia fluorescente, lo que puede atribuirse probablemente a un incremento de la flexibilidad en el estado excitado, el cual provocaría un aumento de los procesos de decaimiento no radiativos.[27]

Todos los espectros de emisión en estado sólido exhiben un comportamiento similar. En ellos se observa una banda ancha centrada a aproximadamente 487 – 520 nm y 543 – 600 nm para los derivados tricetona **2** y para sus complejos de difluoruro de boro **1**, respectivamente. En todos los casos la emisión se encuentra desplazada batocrómicamente con respecto a las bandas medidas en los espectros registrados en disolución.

Como ejemplo representativo del estudio, la figura 5.30 incluye la caracterización fotofísica completa del complejo **1a (*n* = 8)**, **[$BF_2(HO^{R(8)}OO^{R(8)})$]**, así como la de su ligando precursor **2a (*n* = 8)**, **[$HO^{R(8)}HOO^{R(8)}$]**.

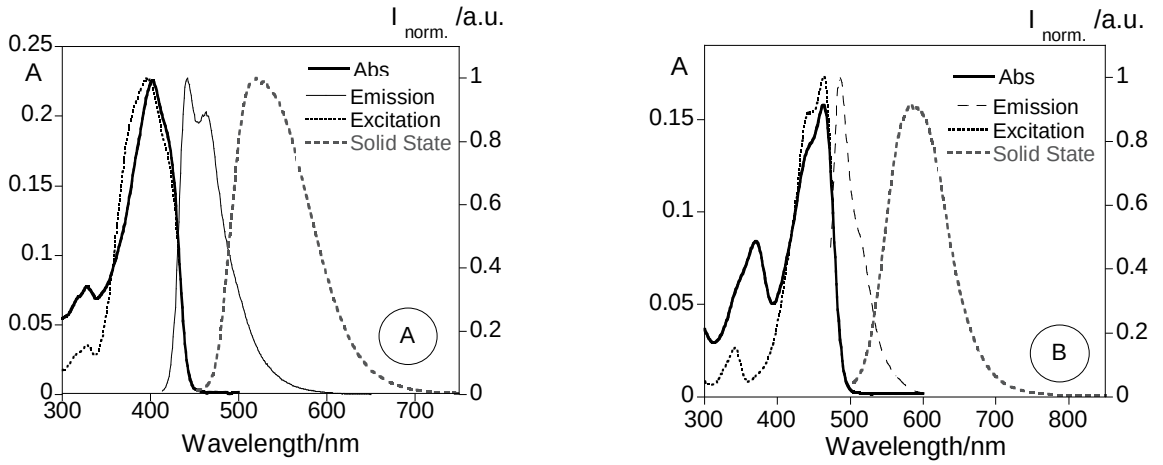


Figura 5.30 Espectros de absorción (línea negrita), excitación (línea punteada) y emisión (línea continua) en disolución de CH_2Cl_2 y en estado sólido (línea gris) a temperatura ambiente del compuesto **[HO$^{R(8)}$HOO$^{R(8)}$)]** (6.7×10^{-6} M, λ_{exc} = 403 nm, T = 295 K) **(A)** y del complejo **[BF$_2$(HO$^{R(8)}$OO$^{R(8)}$)]** (4.4×10^{-6} M, λ_{exc3} = 465 nm, T = 295 K) **(B)**.

5.4.2 Estudio de la capacidad sensora frente a iones metálicos

En los ligandos tricetona y en sus complejos con difluoruro de boro se presentan grupos carbonilo que pueden actuar como coordinantes a iones metálicos externos.

Con el fin de explorar la potencial capacidad quimiosensora de las tricetonas así como de sus complejos, en los que se ha determinado que existe un grupo ceto con un átomo de oxígeno potencialmente coordinante, se han llevado a cabo titulaciones frente a iones metálicos seguidas por absorción y emisión en disolución de diclorometano por adición de cantidades crecientes de Na^+, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Al^{3+} y Cr^{3+} en acetonitrilo seco. Las volumetrías se han efectuado con los ligandos **2a (*n* = 8)** y **2b (*n* = 16)** así como con sus correspondientes complejos **1a (*n* = 8)** y **1b (*n* = 16)**. Los únicos cambios espectrales significativos se han observado mediante la adición de iones metálicos Cu^{2+} y Hg^{2+} mientras que la adición de iones Na^+, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+} y Cr^{3+} no condujo a variaciones significativas.

De entre los experimentos efectuados con los ligandos, los cambios espectrales más destacados se han detectado tanto sobre el estado fundamental como sobre el estado excitado por adición de Cu^{2+} al ligando **2a (*n* = 8)** (**[HO$^{R(8)}$HOO$^{R(8)}$)]**). En la valoración de absorción se observa, por adición de cantidades crecientes de Cu^{2+}, un incremento de la absorbancia a 345 nm, mientras que en la valoración seguida por emisión se destaca el profundo *quenching* de la fluorescencia, ya que se puede verificar la disminución de intensidad de la banda centrada a 442 nm, como se recoge en la figura 5.31.

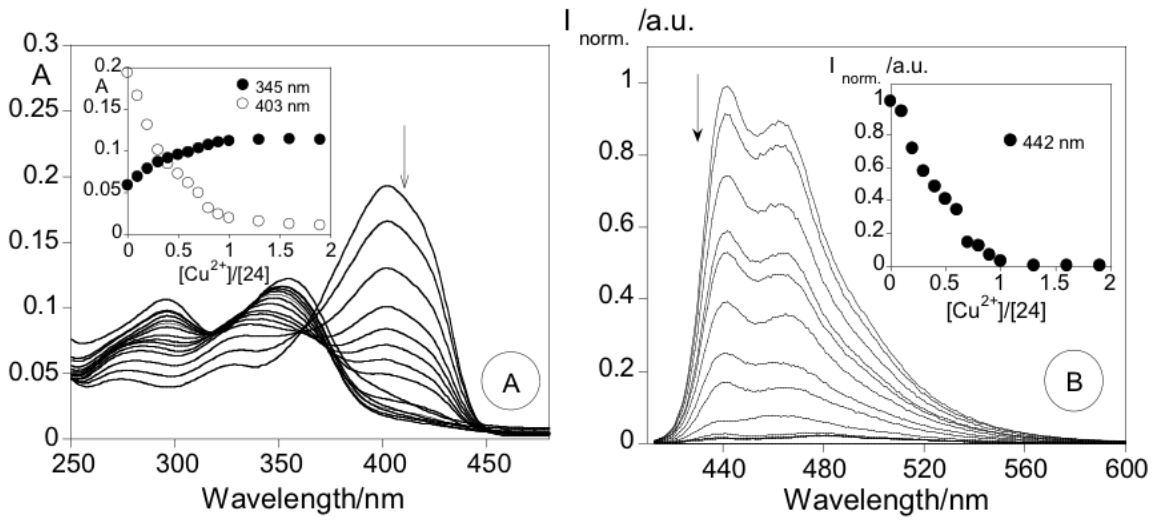


Figura 5.31 Valoración espectrofotométrica (**A**) y espectrofluorimétrica (**B**) del compuesto **2a (*n* = 8)** (**[HO$^{R(8)}$HOO$^{R(8)}$)]**) en disolución de diclorometano en función de la adición de cantidades crecientes del ion metálico Cu^{2+} en acetonitrilo seco. El *inset* (**A**) representa la absorbancia a 345 y 403 nm y el inset (**B**) la intensidad normalizada de emisión a 442 nm (λ_{exc} = 403 nm, 4.4 × 10^{-6} M, T = 295 K).

En cuanto a la interacción con el ion metálico Hg^{2+}, únicamente el ligando **2a (*n* = 8)** (**[HO$^{R(8)}$HOO$^{R(8)}$)]**) y el complejo **1a (*n* = 8)**, **[BF$_2$(HO$^{R(8)}$OO$^{R(8)}$)]**, ambos portadores de una única cadena alquílica en cada sustituyente aromático del ligando, mostraron resultados relevantes.

Los resultados de las valoraciones espectrofotométricas y espectrofluorimétricas de ambos derivados se recopilan en la figura 5.32. En el compuesto **2a (*n* = 8)** se observa un descenso de la absorbancia a 403 nm y, a su vez, se aprecia la desaparición progresiva de la emisión fluorescente a 442 nm, que resulta en un *quenching* total de la misma. En cuanto al complejo **1a (*n* = 8)**, puede observarse un descenso de la absorbancia a 465 nm junto con un incremento a 375 en el espectro de absorción. De manera similar, se detecta el *quenching* de la emisión a 490 nm.

En base a los resultados mencionados se puede establecer la capacidad quimiosensora de los ligandos **2a** frente al ión metálico Hg^{2+} así como de los complejos **1a** frente Cu^{2+} y Hg^{2+}. No obstante, dado que esta propiedad fue restringida a los compuestos portadores de una única cadena alquílica en cada sustituyente aromático, parece que la presencia de un elevado número de cadenas en la periferia molecular dificulta la posibilidad de interactuar con iones metálicos.

Por otra parte, con el fin de establecer la estequiometría de los complejos formados en disolución al interaccionar los iones metálicos con los mencionados derivados, se han determinado las constantes de estabilidad para las especies **2a (*n* = 8)**/Cu^{2+}, **2a (*n* = 8)**/Hg^{2+} y **1a (*n* = 8)**/Hg^{2+} utilizando el programa HypSpec.[33]

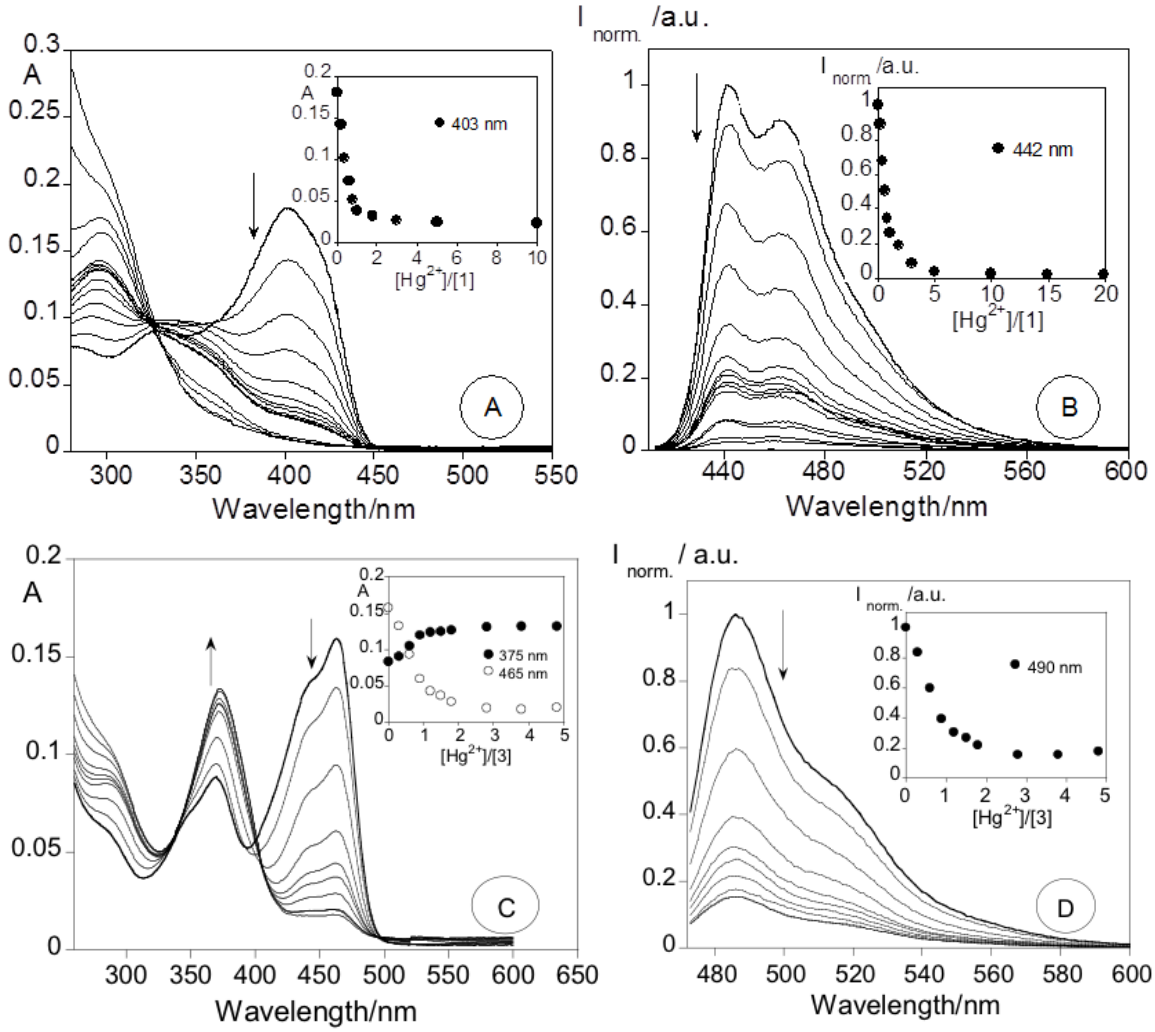


Figura 5.32 Valoraciones espectrofotométricas (**A**, **C**) y espectrofluorimétricas (**B, D**) de los compuestos **2a (*n* = 8)** (**A**, **B**) y **1a (*n* = 8)** (**C**, **D**) en CH_2Cl_2 por adición del ion metálico Hg^{2+} en acetonitrilo seco. Los *insets* representan la absorbancia (**A**, **C**) y la intensidad de emisión (**B**, **D**) en función de $[Hg^{2+}]$/[**2a (*n* = 8)**] a 403 nm (**A**), 375 nm y 465 nm (**C**) y de $[Hg^{2+}]$/[**1a (*n* = 8)**] a 442 nm (**B**) y 490 nm (**D**), respectivamente. [**2a (*n* = 8)**] = 6.7×10^{-6} M, λ_{exc} = 403 nm; [**1a (*n* = 8)**] = 4.4×10^{-6} M, λ_{exc} = 465 nm; T = 295 K.

Los resultados indican la formación de complejos binucleares de tipo L_2M_2, (L = **[$O^{R(8)}OO^{R(8)}$]**) con una estequiometría 2:2 (ligando/metal) para la interacción de la β,δ-tricetona **2a (*n* = 8)** con los iones Cu^{2+} y Hg^{2+}, de acuerdo con los valores de Logβ obtenidos en los dos casos: Logβ (Cu^{2+}) = 21.51 ± 0.04 y Logβ (Hg^{2+}) = 18.44±0.01.

En lo que respecta al complejo formado por la interacción de la especie **1a (*n* = 8)** con Hg^{2+}, se propone una formulación de tipo L'_2M (L' = **[$BF_2(O^{R(8)}OO^{R(8)})$]**), con una estequiometría que implica dos complejos de boro por ion Hg^{2+} a partir del valor encontrado de Log β (Hg^{2+}) = 11.94 ± 0.02.

Con el fin de confirmar estos resultados, se sintetizó, aisló y caracterizó el complejo de Cu(II) con el ligando **2a (*n* = 8)** por reacción equimolar de éste y acetato de cobre. Dicho complejo se ha caracterizado como una especie binuclear, [$\mathbf{Cu_2(O^{R(8)}OO^{R(8)})_2}$], en la que dos centros Cu^{2+} se coordinan a dos ligandos tricetonato, como se ha descrito anteriormente en el apartado 5.2).

La caracterización fotofísica del compuesto [$\mathbf{Cu_2(O^{R(8)}OO^{R(8)})_2}$] en disolución de tetrahidrofurano (figura 5.33) permitió establecer de nuevo la estequiometría 2:2 de la interacción Cu^{2+}/ligando.

El complejo de cobre formado muestra un banda de absorción a 422 nm, con un coeficiente de absortividad molar de 6.9×10^4 $M^{-1}\cdot L\cdot cm^{-1}$ y, por otra parte, como se puede observar en el espectro de emisión, el complejo no presenta fluorescencia. Dado que estos resultados coinciden con los espectros de las valoraciones una vez alcanzada la estabilización de la interacción, se puede confirmar que la interacción del ligando **2a (*n* = 8)** con el ion metálico Cu^{2+} se debe a la formación de una especie metálica binuclear.

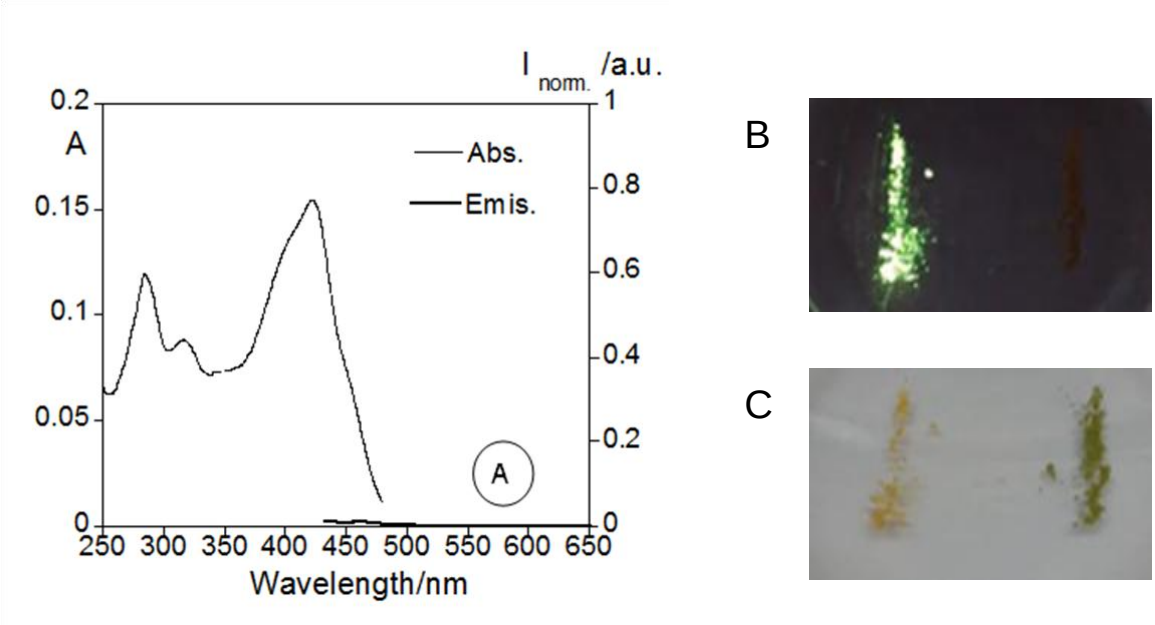


Figura 5.33 Espectros de absorción y emisión del compuesto [$\mathbf{Cu_2(O^{R(8)}OO^{R(8)})_2}$] en THF ($2.88 \times 10^{-6}$ M, λ_{exc} = 422 nm) (**A**). Imágenes de los compuestos **[$\mathbf{HO^{R(8)}HOO^{R(8)}}$]** (izquierda) y [$\mathbf{Cu_2(O^{R(8)}OO^{R(8)})_2}$] (derecha) bajo luz UV (λ =365 nm) (**B**) y bajo luz natural (**C**).

En una reacción paralela con Hg^{2+} no fue posible lograr la especie sólida por precipitación.

5.5 Conclusiones

- Se han obtenido cuatro series de **complejos** de tipo **borodifluoruro alquiloxifenil-β,δ-tricetonato**, que han sido caracterizado como **materiales cristal líquido y luminiscentes** que exhiben adicionalmente **capacidad quimiosensora** para la detección de iones metálicos.

- Los complejos presentan un **equilibrio tautomérico cetoenólico** cuya extensión es dependiente de la **sustitución periférica**.

- El estudio térmico de los complejos revela que, al contrario de la ausencia de mesomorfismo en los complejos relacionados con ligandos β-dicetonato simétricamente sustituidos, los derivados de tricetonato se comportan como materiales líquido-cristalinos. Así, se ha establecido que la utilización de un **ligando** con un ***core* molecular** más amplio, que implica la **extensión de la conjugación *π*** y el **aumento de la polarización**, es un factor definitivo para **inducir mesomorfismo**.

- La **geometría molecular** controlada por el **número** y **posición** de las **cadenas alquílicas periféricas** determina la naturaleza de las **mesofases esmécticas** o **columnares** observadas en los complejos. La presencia de **seis cadenas** alquílicas en los ligandos permite alcanzar los **intervalos más amplios de estabilidad de las mesofases**, las cuales se obtienen, en algunos casos, incluso a **temperatura ambiente**.

- La **emisión fluorescente** de los complejos también es dependiente del **grado de sustitución**, ya que muestra un **desplazamiento batocrómico** al **aumentar** el **número** de **cadenas** en el ligando. Así mismo, la **mayor eficiencia** de la emisión fluorescente se observa para aquéllos que presentan más **restringida** su **movilidad** en el estado excitado.

- Se ha determinado también la **capacidad sensora** de los complejos menos sustituidos, así como de los ligandos precursores frente **a iones metálicos Cu^{2+} y Hg^{2+}**.

- Como conclusión global de este capítulo, se destaca que se ha conseguido **modular** las **propiedades luminiscentes** y el **comportamiento líquido cristalino** de los complejos de boro mediante un **diseño controlado de los ligandos β,δ-tricetonato** relacionado con el tipo de **sustitución** en la **periferia molecular**.

5.6 Referencias

1 S. V. Eliseeva, J.-C. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 189.

2 C. V. Yelamaggad, A. S. Achalkumar, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 7071.

3 A. S. Achalkumar, C. V. Yelamaggad, *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**, 7108; K. Venkatesan, P. H. J. Kouwer, S. Yagi, P. Mueller, T. M. Swager, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 400.

4 S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hagele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 4832.

5 T. Hassheider, S. A. Benning, H. S. Kitzerow, M. F. Achard, H. Bock, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 2060; T. Christ, B. Glusen, A. Greiner, A. Kettner, R. Sander, V. Stumpflen, V. Tsukruk, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 48; I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, J. Farenc, R. Mamy, H. Bock, J. Ip, T. P. Nguyen, *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**, 5442; S. Benning, H. S. Kitzerow, H. Bock, M. F. Achard, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**, 901.

6 H. K. Dambal, C. V. Yelamaggad, *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**, 186.

7 M. D. Glick, R. L. Lintvedt, *Prog. Inorg. Chem.*, 1976, **21**, 233.

8 U. Casellato, P. A. Vigato, D. E. Fenton, M. Vidali, *Chem. Soc. Rev.*, 1979, **8**, 199.

9 J. W. Guthrie, R. L. Lintvedt, M. D. Glick, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 2949; M. J. Heeg, J. L. Mack, M. D. Glick, R. L. Lintvedt, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 833, J. F. Wishart, C. Ceccarelli, R. L. Lintvedt, J. M. Berg, D. P. Foley, T. Frey, J. E. Hahn, K. O. Hodgson, R. Weis, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 1667.

10 C. K. Lai, A. G. Serrette, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7948.

11 A. G. Serrette, C. K. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 2252.

12 C. K. Lai, F.-J. Lin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 17.

13 C. K. Lai, F.-G. Chen, Y.-J. Ku, C.-H. Tsai, R. Lin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 4683.

14 R. Lin, C.-H. Tsai, M.-Q. Chao, C. K. Lai, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 359.

15 M. J. Mayoral, P. Ovejero, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Oliveira, B. Pedras, C. Lodeiro, M. Cano, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 1255.

16 M. Frigoli, G. H. Mehl, *Chem.-Eur. J.*, 2004, **10**, 5243; A. Dhir, V. Bhalla, M. Kumar, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 4227.

17 J. Liu, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9838; V. S. Elanchezhian, M. Kandaswamy, *Inorg. Chem. Commun.*, 2009, **12**, 161.

18 S.-Y. Chou, C.-J. Chen, S.-L. Tsai, H.-S. Sheu, G.-H. Lee, C. K. Lai, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 1130.

19 H. Strzelecka, C. Jallabert, M. Veber, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **156**, 347.

20 F. Hibbert, J. Emsley, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1990, **11**, 255.

21 P. Novak, D. Skare, S. Sekusak, D. Vikic-Topic, *Croat. Chem. Acta*, 2000, **73**, 1153.

22 C. W. Dudley, T. N. Huckerby, C. Oldham, *J. Chem. Soc.* A, 1970, 2605; K. B. Anderson, M. Langgard, J. Spangent-Larse, *J. Mol. Struct.*, 1999, **475**, 131.

23 D. K. Zheglova, I. K. Kavrakova, A. I. Koltsov,Y. A. Ustynyuk, *J. Mol. Struct.*, 1989, **195**, 343.

24 H.-M. Kuo, H.-W. Cheng, H.-S. Sheu, C. K. Lai, *Tetrahedron*, 2013, **69**, 5945.

25 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 6th ed,, 2009.

26 I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Germany, 2003.

27 M. J. Mayoral, P. Ovejero, M. Cano, G. Orellana, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 377.

28 C. Cuerva, J. A. Campo, P. Ovejero, M. R. Torres, M. Cano, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 8849.

29 Y. Abe, H. Akao, Y. Yoshida, H. Takashima, T. Tanase, H. Mukai, K. Ohta, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 3147; Y. Abe, Y. Takagi, M. Nakamura, T. Takeuchi, T. Tanase, M. Yokokawa, H. Mukai, T. Megumi, A. Hachisuga, K. Ohta, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, **392**, 254; E.-J. Sun, Z.-Y. Sun, M. Yuan, D. Wang, T. S. Shi, *Dyes Pigm.*, 2009, **81**, 124.

30 H. Gallardo, M. Ferreira, A. A. Vieira, E. Westphal, F. Molin, J. Eccher, I. H. Bechtold, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 9491.

31 Y. C. Lin, C. K. Lai, Y. C. Chang, K. T. Liu, *Liq. Cryst.*, 2002, **29**, 237; C. K. Lai, C. H. Tsai, Y. S. Pang, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1355.

32 R. J. Lavallee, B. J. Palmer, R. Billing, H. Hennig, G. Ferraudi, C. Kutal, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5552; F. D. Lewis, G. D. Salvi, D. R. Kanis, M. A. Ratner, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1251.

33 P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta*, 1996, **43**, 1739.

6

NUEVAS ESPECIES CRISTAL LÍQUIDO BASADAS EN DIARILAZODERIVADOS

En este capítulo se describen nuevas especies derivadas del azobenceno que contienen en posiciones terminales cadenas alifáticas extensas y grupos funcionales de diferente naturaleza. Su objetivo inicial fue dirigido a su empleo como precursores para la obtención de ligandos β-dicetonato que serían usados para su posterior coordinación al fragmento BF_2. Sin embargo, esta propuesta no resultó viable y, alternativamente, se consideró de interés estudiar su potencialidad como materiales mesomórficos, dadas sus características moleculares. Como resultado se determinó que estas especies exhibieron un polimorfismo líquido cristalino, con mesofases SmA, SmC o N en función del grupo terminal. Adicionalmente, mediante la inclusión en la estructura molecular de sustituyentes en una posición lateral del *core* se logró rebajar las temperaturas de transición de fase y mejorar los intervalos de estabilidad de las mesofases. La resolución de las estructuras cristalinas de algunos de los nuevos derivados ha permitido establecer relaciones estructurales entre el sólido y la mesofase. Finalmente, destacar que los nuevos compuestos se comportaron como materiales fotocrómicos, de acuerdo con su isomerización *trans-cis* inducida por radiación UV.

6.1 Introducción, antecedentes y objetivos

El interés presentado por las mesofases del tipo *bent-core* se vincula a sus peculiares propiedades como la polaridad y la quiralidad,[1] que conllevan a potenciales aplicaciones en óptica no lineal[2] o como materiales cristal líquido ferroeléctricos,[3] por citar algunos ejemplos.

En este contexto, destacamos como uno de nuestros logros el haber conseguido mesógenos *bent-core* o banana en los compuestos de tipo difluoruro de boro-β-dicetonato portadores de ligandos con sustitución asimétrica (capítulo 3). No obstante, dado el estrecho rango de existencia que presentaron las mesofases y a sus elevadas temperaturas de transición, nuestro interés derivó hacia mejorar las propiedades mesomórficas mediante la introducción estratégica de un elevado número de cadenas alquílicas en la periferia molecular, y un aumento de la conjugación y polarización en el *core* del ligando (capítulos 4 y 5). Aunque ambos elementos resultaron efectivos, sin embargo, las mesofases alcanzadas no fueron *bent-core* sino calamíticas o discóticas de acuerdo con las nuevas geometrías moleculares. En base a estos antecedentes, la propuesta actual se centró en la búsqueda de sistemas moleculares alternativos que conlleven a las mesofases de tipo *bent-core* buscadas.

A estos efectos, hay que mencionar que para el diseño de moléculas de especies con forma de banana se han utilizado principalmente conectores de tipo éster, tolano o imina como sistemas de unión de los grupos aromáticos constituyentes de los dos brazos de las moléculas (figura 6.1). Sin embargo, el empleo de conectores azo ha sido muy poco investigado,[4] y los primeros trabajos proceden de Prasad en 2001,[5] momento a partir del cual esta clase de materiales han experimentado un cierto crecimiento, y cuya ventaja principal se debe a la mayor estabilidad térmica aportada por el grupo azo.[6-8] Además, ofrecen la posibilidad de presentar fotocromismo, efecto basado en la posible isomerización *cis*/*trans* en torno al grupo –N=N–.[9,10]

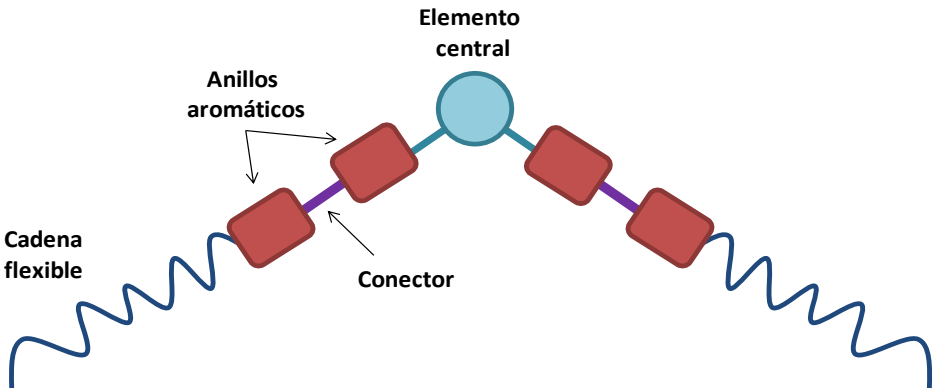


Figura 6.1 Diseño de una molécula banana o *bent-shaped.*

Siguiendo estas consideraciones, planificamos la obtención de nuevos ligandos de tipo β-dicetona portadores de sustituyentes diarilazo con cadenas alquílicas extensas para su posterior coordinación al fragmento difluoruro de boro. Los nuevos compuestos deberían exhibir una geometría molecular en forma de uve o *bent-shaped* de acuerdo con las características de los ligandos β-dicetona diseñados (figura 6.2). Adicionalmente, la presencia de uniones azo garantizaría la extensión de la conjugación y el aumento de la polarización en el ligando, lo que debería influir en las temperaturas de transición de fase.

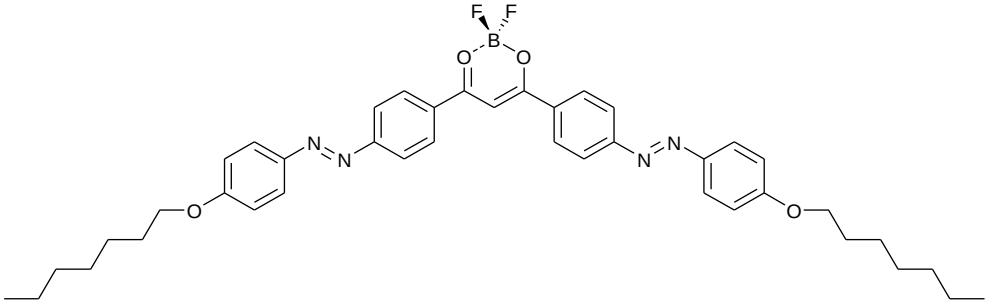
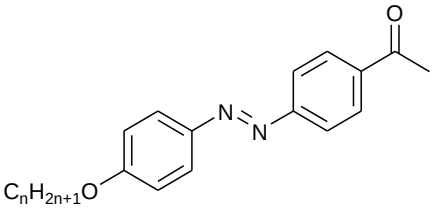
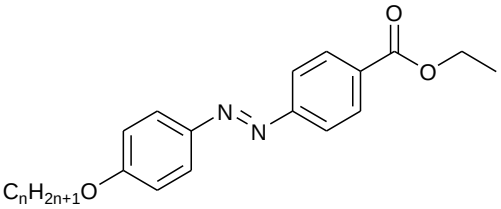


Figura 6.2 Derivados de tipo BF_2-alquiloxifenilazofenil-β-dicetonato propuestos como nuevos mesógenos *bent-core*.

Bajo estas premisas, se abordó la preparación y estudio de los compuestos de tipo alquiloxifenilazoacetofenona y alquiloxifenilazobenzoato de etilo para ser utilizados como precursores de las β-dicetonas propuestas (figura 6.3). Estas especies, por su propia constitución molecular son proclives a exhibir comportamiento cristal líquido,[5,9,11-19] lo que ha sido probado ya en algunos ejemplos de tipo benzoato de etilo.[5]



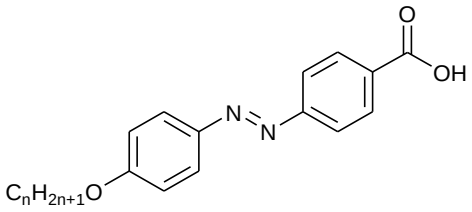
Derivados 4-(4'alquiloxifenilazo)-acetofenona



Derivados 4-(4'alquiloxifenilazo)-benzoato de etilo

Figura 6.3 Precursores para la obtención de los compuestos alquiloxifenilazofenil-β-dicetona.

Sin embargo, es preciso indicar que a pesar de los reiterados ensayos para formar las β-dicetonas requeridas, la reacción de condensación de los precursores mencionados no produjo los resultados esperados, obteniéndose en todos los casos compuestos de tipo ácido alquiloxifenilazobenzoico (figura 6.4) como único producto, los cuales proceden de la hidrólisis básica del éster precursor. Estos ácidos carboxílicos ya habían sido descritos previamente y establecidos como materiales mesomórficos.[18,19]



Derivados ácido 4-(4'alquiloxifenilazo)-benzoico

Figura 6.4 Productos obtenidos del crudo de las reacciones de síntesis de los derivados alquiloxifenilazofenil-β-dicetona.

No obstante, dada la conocida naturaleza líquido-cristalina de estas especies, se consideró interesante determinar y evaluar los posibles efectos que sobre el mesomorfismo de estos compuestos pudieran ser originados por ligeras variaciones en la estructura molecular. En este sentido se ha establecido que, en derivados azomesogénicos, la presencia de cualquier grupo lateral que implique un aumento de la polarizabilidad sin provocar una elevada expansión de la anchura molecular tiende a incrementar el intervalo de estabilidad térmica de la mesofase resultante.[11-13]

Adicionalmente, señalar el interés mostrado por los derivados de azobenceno funcionalizados para su implantación en la tecnología LCD.[20,21] También son considerados de utilidad para aplicaciones basadas en efectos fotoinducidos como cambios de color o de orientación molecular así como inducción de quiralidad o transiciones de fase isotermas, entre otros, lo que es debido a la posibilidad de presentar fotocromismo.[22]

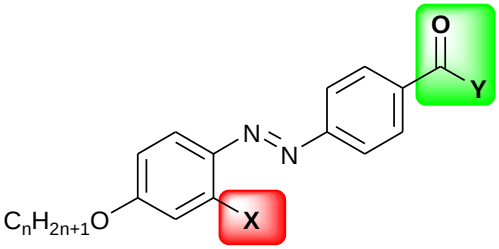
Teniendo en cuenta estas consideraciones así como los resultados obtenidos decidimos extender el estudio de las especies de diarilazo de tipo acetofenona, benzoato de etilo y ácido benzoico al de nuevos compuestos relacionados que incluyan sustituyentes laterales en la zona aromática. Por otra parte, estas nuevas especies abren posibles opciones para la generación de metalomesógenos a través de su coordinación en forma aniónica a diversos centros metálicos cuya investigación está actualmente en curso.

En el contexto general de los compuestos de estos tipos descritos en la literatura hay que mencionar que, a diferencia del conocimiento aportado sobre las especies 4-(4'-alquiloxifenilazo)benzoato de etilo (n = 4 - 10)[5] y ácido 4-(4'-alquiloxifenilazo)benzoico (n = 4 - 12)[18,19] que recoge la preparación e identificación de su naturaleza mesomórfica, no hay datos paralelos relativos a los compuestos del tipo 4-(4'-alquiloxifenilazo)acetofenona.

Además, el comportamiento mesomórfico descrito, no había sido estudiado con profundidad, mencionando únicamente la existencia de una fase de tipo SmA sin citar las temperaturas a la que ésta aparece.

Recopilando los antecedentes y consideraciones mencionadas, nuestro objetivo se centró en llevar a cabo un estudio exhaustivo y comparativo del posible comportamiento líquido-cristalino de derivados de tipo acetofenona, benzoato de etilo y ácido benzoico portadores de sustituyentes alquiloxifenilazo, y en los que la presencia de grupos laterales electrodonantes o electroaceptores en la zona aromática se postula como un factor para la modulación de las potenciales propiedades mesomórficas.

Estos materiales podrían actuar también como bloques de construcción de otros compuestos con comportamiento líquido-cristalino, especialmente metalomesógenos.



X = H, Cl, CH_3
Y = CH_3 (**I**), OCH_2CH_3 (**II**), OH (**III**)
n = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18

Figura 6.5 Fórmula general de los compuestos estudiados en este capítulo.

De forma específica, se plantea la síntesis, caracterización y estudio térmico de nuevos derivados alquiloxiazobenceno que, en función de la naturaleza del grupo terminal COY (acetilo, carboxilato de etilo o carboxilo) (figura 6.5), podemos clasificar en tres familias tipo acetofenona (**I**), benzoato de etilo (**II**) o ácido benzoico (**III**), respectivamente (tabla 6.1). Paralelamente, para cada una de ellas se establece una nueva división relativa a la ausencia de sustitución lateral (**a**) o la presencia de grupos X cloro (**b**) o metilo (**c**) en la zona aromática central de la molécula. Finalmente, recordar que los derivados **III** sin sustitución lateral, descritos previamente,[18,19] y que se incluyen a efectos comparativos, se mencionarán como **IIIa** a lo largo de este capítulo, aunque sin numeración.

Para una mejor compresión de los resultados obtenidos, su discusión se estructura en dos partes. En la primera se describe la síntesis, caracterización y estudio térmico de los derivados de tipo acetofenona (**I**) y benzoato de etilo (**II**), mientras que el segundo apartado se centra en el estudio de los ácidos carboxílicos (**III**) obtenidos como producto de la hidrólisis de los correspondientes benzoatos.

Tabla 6.1 Numeración y nomenclatura de los compuestos estudiados en este capítulo.

	Grupo terminal Y		
	CH_3	OCH_2CH_3	OH
Grupo lateral X	**I** Acetofenona	**II** Benzoato de etilo	**III** Ácido benzoico
H	**Ia**-*n* (**149 – 158**)	**IIa**-*n* (**179 – 188**)	**IIIa**-*n*
Cl	**Ib**-*n* (**159 – 168**)	**IIb**-*n* (**189 – 198**)	**IIIb**-*n* (**209 – 218**)
CH_3	**Ic**-*n* (**169 – 178**)	**IIc**-*n* (**199 – 208**)	**IIIc**-*n* (**219 – 228**)
	n = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18		

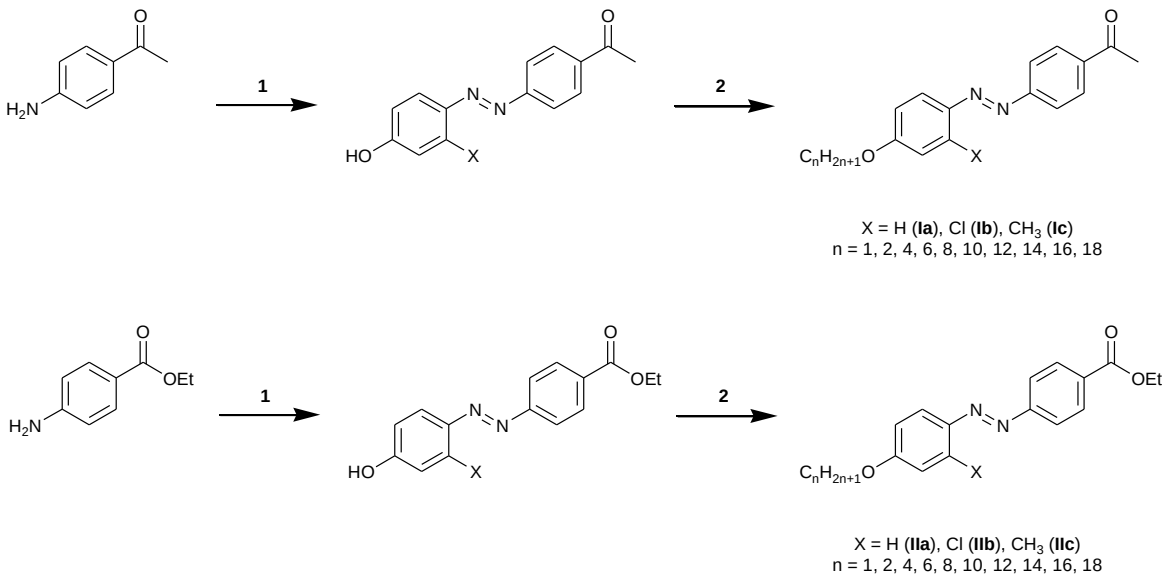
6.2 Derivados de tipo acetofenona y benzoato de etilo

En esta parte del capítulo se describen los aspectos sintéticos, caracterización estructural y estudio térmico de nuevos derivados de tipo acetofenona (**I**) y benzoato de etilo (**II**) portadores de grupos alquiloxifenilazo (esquema 6.1). Se mencionan también experimentos llevados a cabo en compuestos seleccionados para determinar sus propiedades fotocrómicas.

La discusión del comportamiento térmico se presenta en dos partes. La primera corresponde al estudio de las especies acetofenona y benzoato de etilo sin sustitución lateral en la región aromática (**Ia** y **IIa**), mientras que la segunda trata los resultados de los compuestos análogos con sustituyentes cloro o metilo incluidos lateralmente en el esqueleto principal (**Ib**, **Ic**, **IIb** y **IIc**). En cada parte se describen también las estructuras cristalinas de ejemplos representativos.

6.2.1 Estudio sintético y caracterización estructural

Todos los derivados **I**, 4-(2'-X-4'-alquiloxifenilazo)acetofenona, X = H (**Ia**), Cl (**Ib**), CH_3 (**Ic**) y **II**, 4-(2'-X-4'-alquiloxifenilazo)benzoato de etilo, X = H (**IIa**), Cl (**IIb**), CH_3 (**IIc**) se han sintetizado de acuerdo con el procedimiento detallado en el esquema 6.1, semejante al utilizado para los derivados del tipo **IIa-*4*** – **IIa-*10***[5] y análogo al de otras especies derivadas del diazobenceno,[11-17] que se describe a continuación.



Condiciones de reacción

(**1**) a) 1.05 equivalentes de $NaNO_2$, $HCl_{(ac)}$, 0ºC, 5 min. b) 1 equivalente de fenol (**Ia** y **IIa**), 3-clorofenol (**Ib** y **IIb**) o *m*-cresol (**Ic** y **IIc**), $NaOH_{(ac)}$, 0ºC, 30 min.

(**2**) 1.1 equivalentes de $C_nH_{2n+1}I$ (n = 1, 2, 4) o $C_nH_{2n+1}Br$ (n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18), 1.5 equivalentes de K_2CO_3, $KI_{(cat)}$, acetona, reflujo, 24 h.

Esquema 6.1 Ruta sintética de los derivados de tipo **I** y **II**.

En primer lugar se llevó a cabo la diazotación de la correspondiente 4-aminoacetofenona o 4-aminobenzoato de etilo y la copulación del cloruro de diazonio resultante con fenol, 3-clorofenol o *m*-cresol en función del sustituyente lateral requerido en la especie final. La reacción de diazotación se desarrolló en medio acuoso en presencia de ácido clorhídrico y un ligero exceso de nitrito sódico. Dado que las sales de diazonio son inestables térmicamente, fue necesario mantener la temperatura por debajo de 5 ºC para evitar su descomposición. La reacción de copulación se llevó a cabo en una disolución de hidróxido sódico 2.5 M en la que se disolvió el fenol o el correspondiente derivado de éste. El medio básico fuerte es necesario para conseguir la deprotonación del grupo hidroxilo, dado que el ion fenóxido formado es más reactivo que el fenol frente a la copulación con el grupo diazonio. La reacción transcurre selectivamente en la posición *para* respecto del grupo hidroxilo y *orto* respecto de los sustituyentes cloro o metilo en el anillo aromático fenólico. Los productos resultantes son de color granate y se obtienen con un rendimiento en torno al 60 %. A continuación, éstos fueron utilizados tras su recristalización en etanol para la siguiente etapa de la síntesis.

Ésta consiste en su alquilación por reacción de Williamson con el correspondiente derivado halogenado en presencia de carbonato sódico como base y yoduro potásico en cantidad catalítica, en acetona a reflujo durante 24 horas. Los productos, de intensa

coloración rojiza, fueron recristalizados dos veces en una mezcla etanol/acetona 1:1 y se obtuvieron con un rendimiento de entre el 70 y el 90 % aproximadamente.

Todos los derivados fueron caracterizados satisfactoriamente por microanálisis elemental CHN de acuerdo con la formulación propuesta (ver tabla 9.9 en *parte experimental*) así como espectroscópicamente mediante resonancia magnética nuclear de protón y espectroscopía infrarroja, como se detalla a continuación.

Espectroscopía IR

Se han registrado los espectros IR de todos los derivados **I** y **II** en pastilla de KBr en la región de entre 4000 y 400 cm^{-1}. En todos ellos se observan las bandas de absorción de los principales grupos presentes en la molécula, de acuerdo con su estructura[23] así como con las reportadas en compuestos relacionados descritos previamente.[14-16]

Entre las principales bandas se encuentran las correspondientes con las vibraciones de tensión de los grupos carbonilo en los sustituyentes terminales cetona (aproximadamente 1680 cm^{-1}) o éster (aproximadamente 1715 cm^{-1}) así como las vibraciones ν(CH) asociadas a las cadenas alifáticas (2920 – 2850 cm^{-1}) y la deformación δ(CH) (en torno a 840 cm^{-1}) de los anillos aromáticos. Las vibraciones de tensión ν(C-O) en torno a 1250 y 1040 cm^{-1} son debidas a los grupos arilalquiléter y adicionalmente se observan bandas hacia 1280 y 1100 cm^{-1} en las especies de tipo éster.

En cada serie homóloga, todos los espectros fueron prácticamente idénticos, mostrando únicamente cambios en la intensidad relativa de las bandas de absorción de las vibraciones ν(CH) alifáticas, que aumenta al incrementar la longitud de la cadena alquílica terminal.

Se destaca también que no se producen desplazamientos significativos de las bandas por efecto de la presencia de sustituyentes laterales cloro o metilo, lo que sugiere que, independientemente de su carácter electrodonante o electroaceptor, no se manifiestan cambios notables en la polarización molecular, o bien éstos no son observables en los espectros IR.

En la tabla 6.2 se recopilan las frecuencias más características junto con su asignación en un ejemplo representativo de cada serie, con igual número de átomos de carbono en la cadena alquílica (n = 14).

Tabla 6.2. Asignación de las bandas más significativas de los espectros IR efectuada sobre compuestos representativos de los tipos **I** y **II**.

	Frecuencias de vibración (cm^{-1})									
Compuesto	ν(CH)$_{Alif}$		ν(C=C)$_{Ar}$	ν(N=N)	ν(C-O)$_{éter}$		δ(CH)$_{Ar}$	ν(C=O)	ν(C-O)$_{éster}$	
Ia-*14*	2918mf	2849mf	1604mf	1501d	1253f	1022d	841m	1677mf		
Ib-*14*	2920mf	2850mf	1600mf	1490d	1263f	1044d	849m	1681mf		
Ic-*14*	2919mf	2850mf	1602mf	1492d	1249f	1037d	841m	1681mf		
IIa-*14*	2919mf	2850mf	1603mf	1501d	1254f	1017d	842m	1716mf	1281mf	1106m
IIb-*14*	2920mf	2850mf	1601mf	1490d	1238f	1044d	844m	1716mf	1273mf	1107m
IIc-*14*	2920mf	2849mf	1597mf	1491d	1240f	1020d	849m	1717mf	1276mf	1096m

mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil

Espectroscopía ^{1}H-RMN

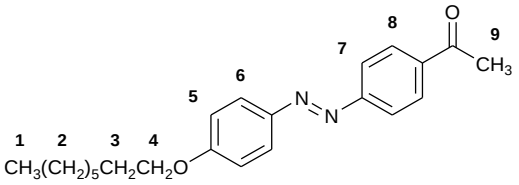
Todas las especies de los tipos **I** y **II** han sido caracterizadas por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón. En todos los casos, se han registrado los espectros en disolución de $CDCl_3$ a temperatura ambiente, en los que se muestran los desplazamientos químicos de las señales aromáticas y alifáticas esperadas de acuerdo con la fórmula molecular.

En la tabla 6.3 se recogen los valores de las señales y su asignación para los compuestos acetofenona, **Ia-*8***, **Ib-*8***, **Ic-*8***, y benzoato de etilo, **IIa-*8***, **IIb-*8***, **IIc-*8***, portadores de cadenas alquílicas de ocho átomos de carbono como ejemplos representativos. La figura 6.6 recoge los espectros de estas seis especies. La asignación de señales en los restantes compuestos se recoge como listado en el apartado 9.2.8 de la parte experimental.

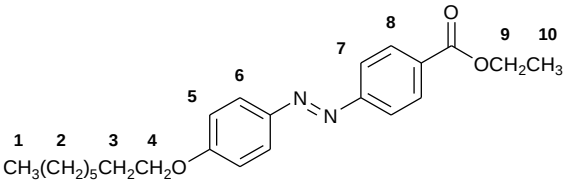
En la figura 6.6a se muestran los espectros ^{1}H-RMN de las especies de tipo acetofenona, **Ia-*8***, **Ib-*8*** y **Ic-*8***. Los correspondientes al resto de homólogos de cada serie no difieren significativamente salvo en la intensidad de las señales de los grupos metileno centrales de las cadenas alifáticas.

Por otra parte, los espectros de las especies de tipo benzoato de etilo, de entre los cuales la figura 6.6b incluye los correspondientes a los derivados **IIa-*8***, **IIb-*8*** y **IIc-*8***, presentaron un patrón semejante al de las acetofenonas relacionadas, con la salvedad de que muestran duplicidad de algunas señales, lo que fue atribuido a la presencia de dos isómeros en disolución. En particular, este hecho fue patente en la región de los protones aromáticos (6.85 – 8.20 ppm) y en los alifáticos del grupo metileno más próximo al core rígido central de la molécula (aprox. 4.05 ppm).En el apartado siguiente se detalla con más profundidad este aspecto de acuerdo con experimentos adicionales realizados sobre algunas especies seleccionadas.

Tabla 6.3 Señales ^{1}H-RMN para compuestos representativos de tipo **I** y **II.**



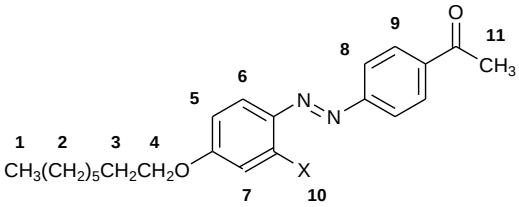
Ia-*8*



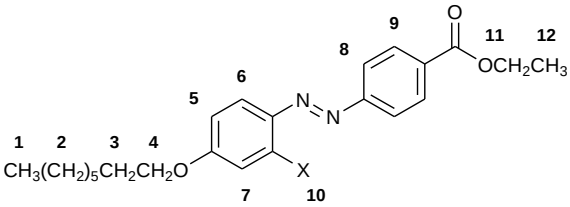
IIa-*8*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	3 H, t	10 H, m	2 H, q	2 H, t	2 H, d	2 H, d	2 H, d	2 H, d	3 H, s
	^{3}J 6.5	^{3}J 6.5	^{3}J 6.5	^{3}J 6.5	^{3}J 9.0	^{3}J 9.0	^{3}J 9.0	^{3}J 9.0	
Ia-*8*	0.89	1.30 - 1.48	1.83	4.05	7.02	7.92	7.95	8.10	2.66

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	3 H, t	10 H, m	2 H, q	2 H, t	2 H, d	2 H, d	2 H, d	2 H, d	2 H, c	3 H, t
	^{3}J 6.5	^{3}J 6.5	^{3}J 6.5	^{3}J 6.5	^{3}J 9.0	^{3}J 9.0	^{3}J 9.0	^{3}J 9.0	^{3}J 6.5	^{3}J 6.5
IIa-*8*	0.89	1.30 - 1.48	1.83	4.05	7.02	7.90	7.95	8.18	4.41	1.45



Ib-*8* (X = Cl)
Ic-*8* (X = CH_3)



IIb-*8* (X = Cl)
IIc-*8* (X = CH_3)

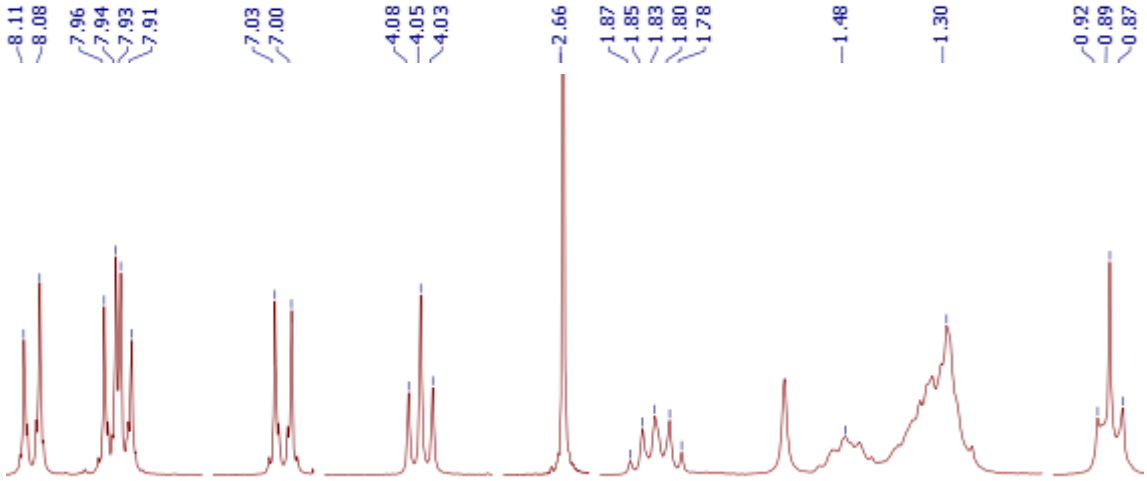
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	3 H, t	10 H, m	2 H, q	2 H, t	1 H, dd	1 H, d	1 H, d	2 H, d	2 H, d	3 H, s	3 H, s
	^{3}J 6.5	^{3}J 6.5	^{3}J 6.5	^{3}J 6.5	^{3}J 9.0, ^{4}J 2.1	^{3}J 9.0	^{4}J 2.1	^{3}J 9.0	^{3}J 9.0		
Ib-8	0.89	1.30 - 1.47	1.82	4.03	6.87	7.82	7.09	7.98	8.10	–	2.66
Ic-8	0.89	1.30 - 1.48	1.81	4.03	6.79	7.76	6.85	7.92	8.09	2.74	2.66

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	3 H, t	10 H, m	2 H, q	2 H, t	1 H, dd	1 H, d	1 H, d	2 H, d	2 H, d	3 H, s	2 H, c	3 H, t
	^{3}J 6.5	^{3}J 6.5	^{3}J 6.5	^{3}J 6.5	^{3}J 9.0, ^{4}J 2.1	^{3}J 9.0	^{4}J 2.1	^{3}J 9.0	^{3}J 9.0		^{3}J 6.5	^{3}J 6.5
IIb-8	0.90	1.30 - 1.48	1.82	4.03	6.87	7.80	7.08	7.96	8.18	–	4.43	1.43
IIc-8	0.89	1.30 - 1.48	1.81	4.02	6.79	7.75	6.85	7.90	8.18	2.74	4.41	1.42

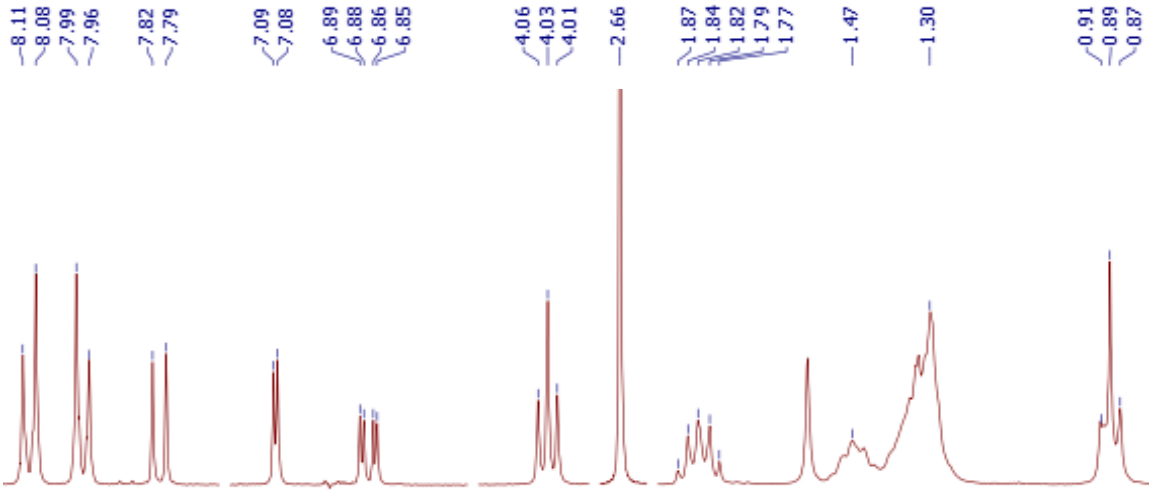
δ en ppm, *J* en Hz.

s: singlete, d: doblete, dd: doblete de dobletes, t: triplete, c: cuadruplete, q: quintuplete, m: multiplete

Ia-*8*



Ib-*8*



Ic-*8*

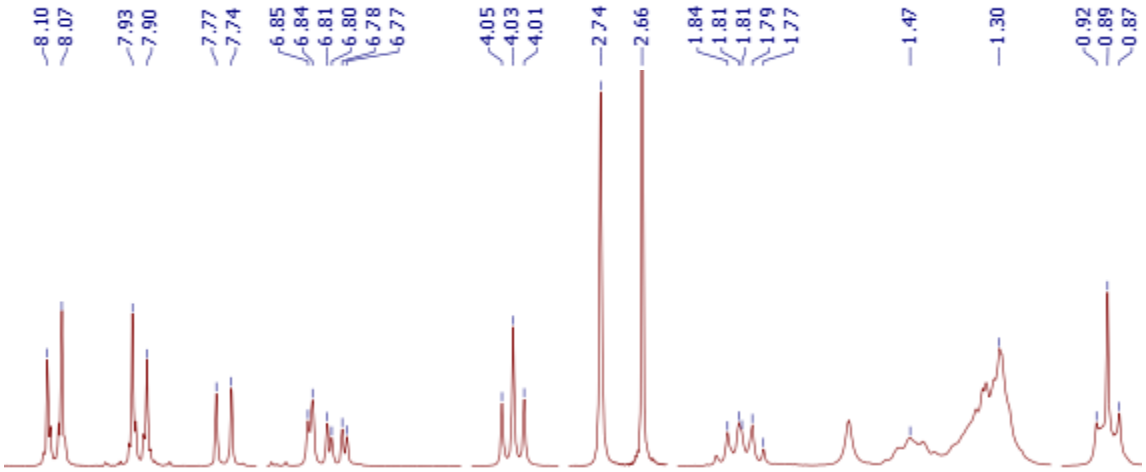
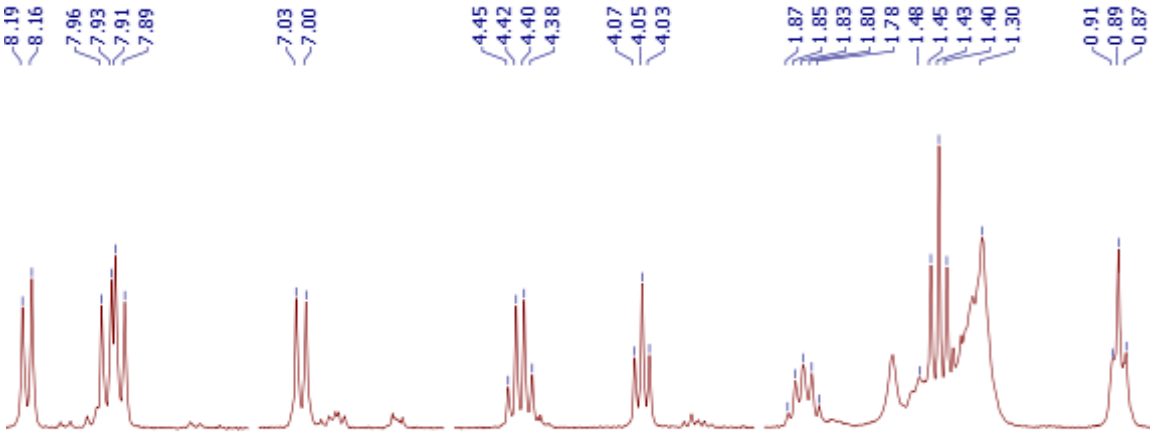
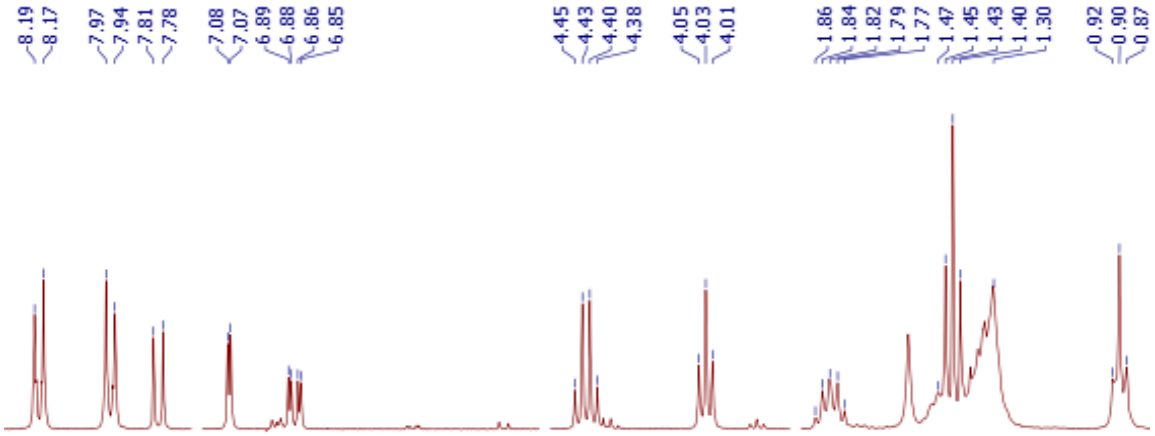


Figura 6.6 (a). Espectros ^{1}H-RMN de los compuestos de tipo acetofenona **Ia-*8***, **Ib-*8*** y **Ic-*8***.

IIa-*8*



IIb-*8*



IIc-*8*

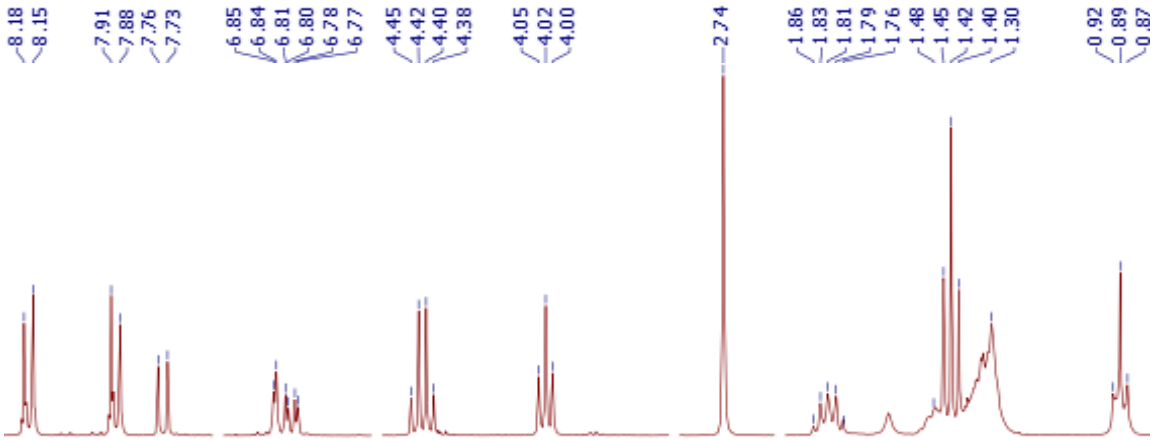


Figura 6.6 (b). Espectros ^{1}H-RMN de los compuestos de tipo benzoato de etilo **IIa-*8***, **IIb-*8*** y **IIc-*8***.

6.2.2 Estudios de fotoisomerización en disolución

Es conocido que el azobenceno así como sus compuestos derivados pueden experimentar un proceso de isomerización *cis* - *trans* reversible,[24] el cual conduce a cambios en la geometría molecular, plana y alargada en el isómero *trans* y no plana y de forma *bent* en el *cis*, con la correspondiente alteración del momento dipolar de la molécula.[25] Este tipo de especies se han incorporado en diferentes sistemas para obtener materiales con potencial fotorespuesta.[10]

Sobre los resultados antes mencionados de los espectros ^{1}H-RMN de los benzoatos de etilo (**II**), y a efectos de probar la existencia de isómeros así como de comprobar la potencial capacidad de respuesta de cambio isomérico fotoinducida, se llevaron a cabo nuevos estudios sobre ambos tipos de compuestos **I** y **II** tomando como base las especies portadoras de cadenas alquílicas de 8 átomos de carbono.

Para ello se recogieron los espectros ^{1}H-RMN tras la irradiación de las disoluciones de los mismos (concentración aproximadamente 2×10^{-2} M) a temperatura ambiente empleando una fuente de luz UV de 12 W y de longitud de onda $\lambda = 365$ nm (cercana a la de la banda de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del isómero *trans* del azobenceno).[24] Éstos fueron comparados con los obtenidos previamente a la irradiación.

Originalmente, los espectros de los derivados de tipo acetofenona (**I**) mostraban la presencia de un único isómero asignable a la forma *trans*, más estable, mientras que en los de tipo benzoato de etilo (**II**) se observaba duplicidad de señales, atribuida a la presencia simultánea de los isómeros *trans* y *cis*. Sin embargo, tras la exposición a la luz UV a distintos tiempos, en todos los casos los espectros mostraron señales asignables a la presencia de ambos isómeros.

En la figura 6.7 se muestra la región de interés del espectro de la especie **Ia-*8*** tras dos horas de exposición a la radiación UV y se incluye también el espectro original a efectos comparativos. Se han marcado con una flecha las señales del isómero *cis*. Las señales de los protones de la cadena alifática, a excepción de los más cercanos a la entidad azobenceno, son señales promedio de los dos isómeros por lo que no se considera interesante su inclusión en la figura.

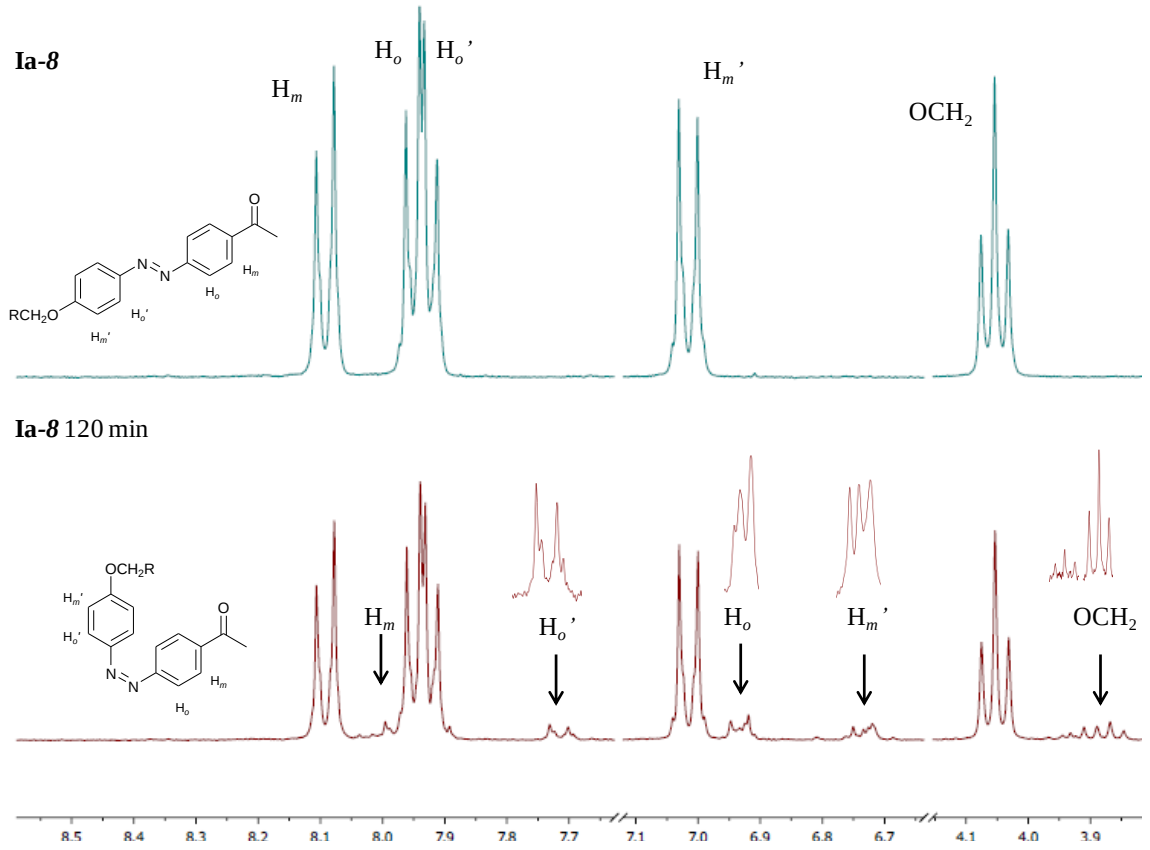


Figura 6.7 Espectros ^{1}H-RMN de **Ia-*8*** original y tras 120 minutos bajo irradiación UV (365 nm).

Después de un tiempo de 120 minutos de irradiación UV de las disoluciones, sus espectros mostraron nuevas señales a 7.97, 6.93, 7.73, 6.73 y 3.87 ppm, correspondientes a los protones *orto* y *meta* de los dos anillos y a los alifáticos más cercanos al *core* central atribuidas a la forma *cis*, adicionales a las iniciales a 8.10, 7.95, 7.92 y 7.02 y 4.05 ppm. En dicha forma, todas las señales aparecen a valores de campo más altos, siendo este apantallamiento mayor en las de los protones más cercanos al grupo azo, que se desplazan aproximadamente 1 ppm con respecto a las correspondientes a la forma *trans* inicial, efecto atribuido a la mayor anisotropía paramagnética que tiene lugar en el isómero *cis*.[10]

Indicar que las nuevas señales de este isómero *cis* se encuentran a su vez desdobladas, lo que sugiere la presencia de dos confórmeros de acuerdo a la rotación de los sustituyentes del grupo azo, que tenderán a girar un cierto ángulo por efecto estérico.

Nuevos registros efectuados sobre la especie **Ia-*8*** tras tiempos de irradiación con luz UV de 10, 15, 30, 60 y 120 minutos permitieron confirmar que la evolución de la forma *trans* a la *cis* se incrementa con el tiempo de irradiación, si bien la transformación completa no fue lograda en ningún caso, lo que puede explicarse al considerar que la isomerización fotoinducida entra en competencia con el proceso inverso de conversión térmica del isómero *cis* al *trans*.[10]

La tabla 6.4 indica el porcentaje de isómero *cis* calculado a diferentes tiempos a partir de la integración de las señales alifáticas del carbono más cercano al *core* rígido a 3.87 y 4.05 ppm, respectivamente.

Tabla 6.4 Porcentaje de isómero *cis* en los espectros ^{1}H-RMN **Ia-*8*** tras irradiación con luz UV (365 nm).

Compuesto	Tiempo (minutos)	% isómero cis
Ia-*8*	0	0
	10	4
	15	6
	30	9
	60	11
	120	15

Nuevos experimentos fueron realizados también sobre los restantes compuestos **Ib-*8***, **Ic-*8***, **IIa-*8***, **IIb-*8*** y **IIc-*8*** a efectos de determinar la influencia de los sustituyentes laterales y grupos terminales en el grado de isomerización fotoinducida. Dado que el porcentaje de transformación no había sido significativamente elevado en el compuesto **Ia-*8*** a pesar del prolongado tiempo de irradiación, para el resto de compuestos sólo se registraron los espectros a tiempos de irradiación de 60 y 120 minutos (tabla 6.5).

En todos los casos, a través de los espectros ^{1}H-RMN se observa de nuevo la isomerización *trans-cis* si bien ésta fue ligeramente superior en las especies con grupos terminales cetona (**I**), lo cual, por una parte puede atribuirse a la diferente distribución electrónica sobre la entidad diarilazo y, por otra, al impedimento estérico al proceso de conversión.[10] No obstante, las modificaciones debidas a la sustitución lateral fueron prácticamente inapreciables.

Sin embargo, ha sido establecido que cuanto más próxima se encuentre la longitud de onda de excitación empleada (365 nm) a la del máximo de absorción de las especies, la isomerización tiene lugar a tiempos más cortos y es más eficaz.[10] En base a ello, con el fin de relacionar las variaciones observadas en el grado de isomerización con las transiciones electrónicas de los compuestos, se registraron los correspondientes espectros electrónicos (figura 6.8). En la tabla 6.5 se recogen los valores de la longitud de onda del máximo de absorción junto con su valor del coeficiente de absortividad molar para cada uno de los compuestos.

En todos los casos, los espectros mostraron una banda ancha entre 330 y 430 nm que corresponde a la transición, $\pi - \pi^*$, cuyo máximo se define entre 361 y 373 nm. Debido a que el máximo de absorción de todos los compuestos se muestra a una longitud de onda

muy próxima a la de la excitación, no fue posible determinar la influencia de los distintos grupos presentes en las especies para explicar los resultados obtenidos en cuanto a la isomerización en torno al enlace –N=N–.

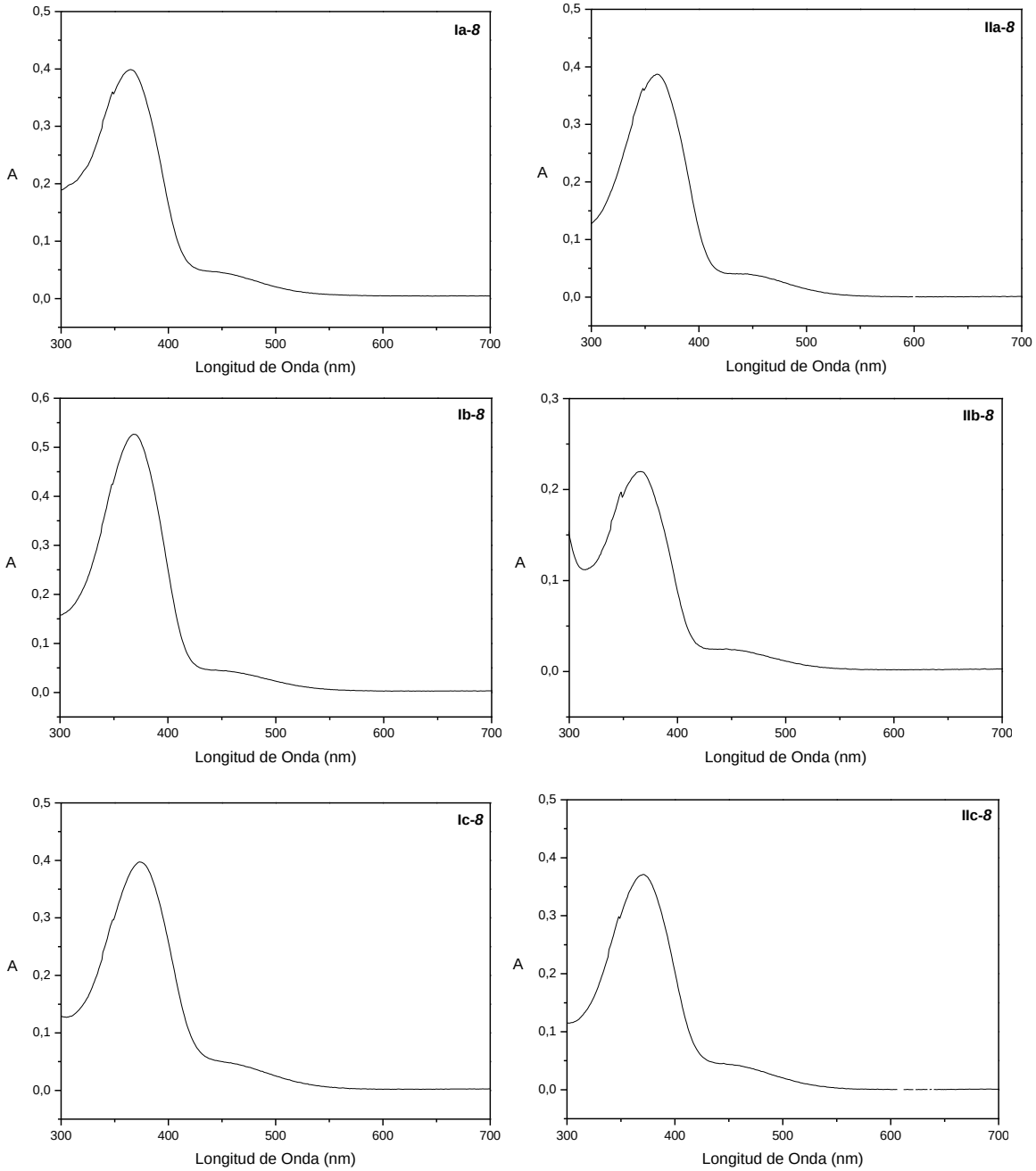


Figura 6.8 Espectros UV-Vis registrados entre 300 y 700 nm en disolución de diclorometano de los compuestos **Ia-*8*** (1.6×10^{-5} M) **IIa-*8*** (1.5×10^{-5} M), **Ib-*8*** (1.3×10^{-5} M), **IIb-*8*** (1.1×10^{-5} M), **Ic-*8*** (1.5×10^{-5} M) y **IIc-*8*** (2.0×10^{-5} M).

No obstante, se sugiere que la mayor extensión de la conversión a la forma *cis*, que se produce en los compuestos **I** con respecto a los **II**, puede ser relacionada con el menor impedimento estérico a la isomerización de los primeros, ya que el grupo terminal acetilo es menos voluminoso que el sustituyente carboxilato de etilo.

Tabla 6.5 Porcentaje de isómero *cis* medido a partir de los espectros ^{1}H-RMN tras diferentes tiempos de irradiación UV y longitud de onda del máximo de absorción de la banda $\pi \rightarrow \pi^*$.

Compuesto			Tiempo (minutos)		λ_{abs}^{max}	ε^a
Tipo	**Especie**	**Sustituyente**	**60**	**120**	**(nm)**	**$M^{-1}\cdot cm^{-1}$**
I	**Ia-*8***	H	11	15	365	25567
	Ib-*8*	Cl	12	17	368	27590
	Ic-*8*	CH_3	12	16	373	26479
II	**IIa-*8***	H	10	11	361	25819
	IIb-*8*	Cl	11	12	366	20372
	IIc-*8*	CH_3	11	12	371	18564

[a] Calculados a partir de la ley de Lambert-Beer $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$
donde A es la absorbancia en el máximo, l = 1 cm y c la concentración de la disolución en mol/L

6.2.3 Estudio térmico de los derivados de los tipos acetofenona y benzoato de etilo sin sustitución lateral

Se describe en este apartado el estudio del comportamiento térmico de todos los compuestos de tipo 4-(4'-alquiloxifenilazo)acetofenona (**Ia**) y 4-(4'-alquiloxifenilazo)benzoato de etilo (**IIa**). La tabla 6.6 recopila las temperaturas de transición de fase junto con sus correspondientes entalpías. Así mismo, en la figura 6.12 se representan los intervalos de estabilidad de las distintas fases, lo que se considera útil para un mejor seguimiento de la discusión.

Todos los compuestos de tipo **Ia**, a excepción del portador del sustituyente metoxi, **Ia-*1*** y del que contiene la cadena alquílica más larga, **Ia-*18***, así como los derivados de la serie **IIa**, a excepción de los que contienen los sustituyentes metoxi y etoxi, **IIa-*1*** y **IIa-*2***, han sido caracterizados como materiales cristal líquido enantiotrópicos, de acuerdo con las observaciones efectuadas por MOP y con los termogramas DSC, como se detalla a continuación.

Los derivados de tipo benzoato de etilo (**IIa**) muestran mesofases SmA, mientras que en los compuestos de la serie homóloga de tipo acetofenona (**Ia**) se da polimorfismo líquido-cristalino en los compuestos **Ia-*4*** y **Ia-*6***, que presentan mesofases SmA y N, mientras que **Ia-*2*** exhibe una mesofase N y el resto de homólogos exhiben exclusivamente mesofases SmA.

La naturaleza de las mesofases se ha establecido de acuerdo con la observación por MOP de las texturas características correspondientes. Así, durante el calentamiento desde el sólido inicial, los derivados de tipo **Ia** y **IIa** mostraron una textura cónico-focal propia de las mesofases SmA[26] en un intervalo de 103 − 116 ºC y de 86 − 103 ºC, respectivamente.

Dichas mesofases evolucionan al líquido isotrópico a la temperatura de *clearing*, en el intervalo de 117 − 123 ºC y 93 − 106 ºC para cada serie, respectivamente. Durante el enfriamiento a partir de la fase isótropa se observó el crecimiento de una textura cónico-focal (figura 6.9a) o bien la aparición de *bâttonets* que coalescen para formar una textura de tipo *fan-shaped*, (figura 6.9b), ambas características de las mesofases SmA.[26]

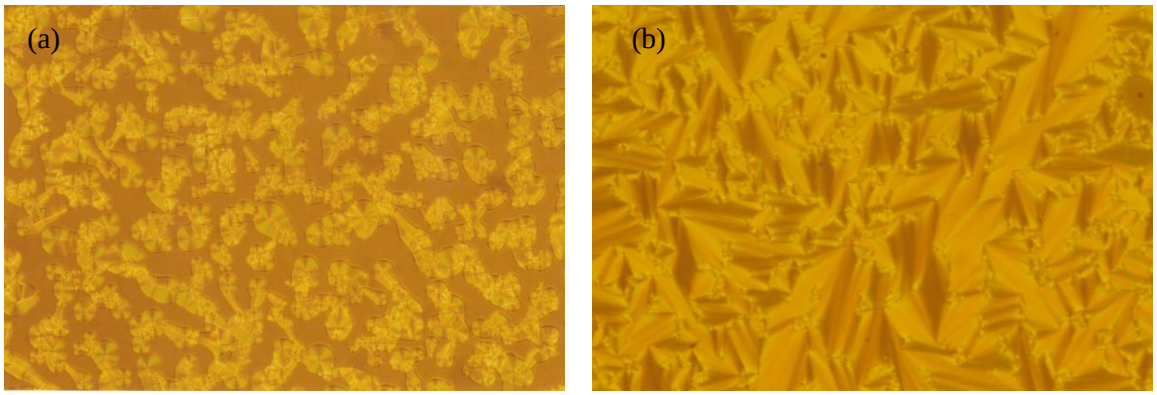


Figura 6.9 Micrografías de **IIa-*12*** a 98 ºC en el enfriamiento (**a**) y **Ia-*8*** a 119 ºC en el enfriamiento (**b**).

En los derivados **Ia-*4*** y **Ia-*6***, además de la mesofase SmA se observó también una mesofase N establecida en base a las características gotas de elevada movilidad formadas en el enfriamiento a partir del líquido isotrópico que coalescen para formar una textura de tipo *schlieren* propia de las mesofases N[26] (figura 6.10), y que posteriormente evoluciona a una *fan-shaped*, indicando así la transformación de fase desde el cristal líquido nemático (N) al esméctico A (SmA). Durante el calentamiento, debido al estrecho rango de existencia de la fase N, su textura no pudo llegar a observarse a la velocidad de calentamiento que se mantuvo durante el ciclo térmico.

El compuesto **Ia-*2***, presenta también la textura *schlieren* de la mesofase nemática que en este caso se formó durante el calentamiento sin pasar por una fase esméctica como ocurría en el resto de los derivados y, en el enfriamiento, una vez se hubo formado a partir del líquido isotrópico cristalizó directamente.

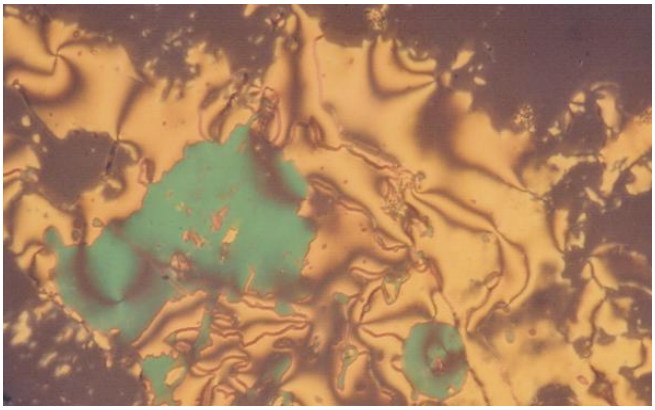


Figura 6.10 Micrografía bajo luz polarizada de **Ia-*4*** a 115 ºC en el enfriamiento.

El comportamiento observado por MOP se corroboró a través del estudio térmico por DSC. Así, los termogramas de los compuestos **Ia** y **IIa** muestran en el calentamiento dos picos endotérmicos correspondientes a las transiciones de fase asociadas a los procesos de fusión y *clearing*, respectivamente. Durante el enfriamiento fueron también observados los picos exotérmicos debidos a los procesos inversos de formación de la mesofase y cristalización. La figura 6.11 recoge los termogramas de los compuestos **Ia-*4*** y **IIa-*8*** como ejemplos representativos de cada serie. Mencionar que los correspondientes a los compuestos exclusivamente esmectogénicos de la serie **Ia**, (**Ia-*8*** – **Ia-*16***) son análogos al de la especie **IIa-*8***.

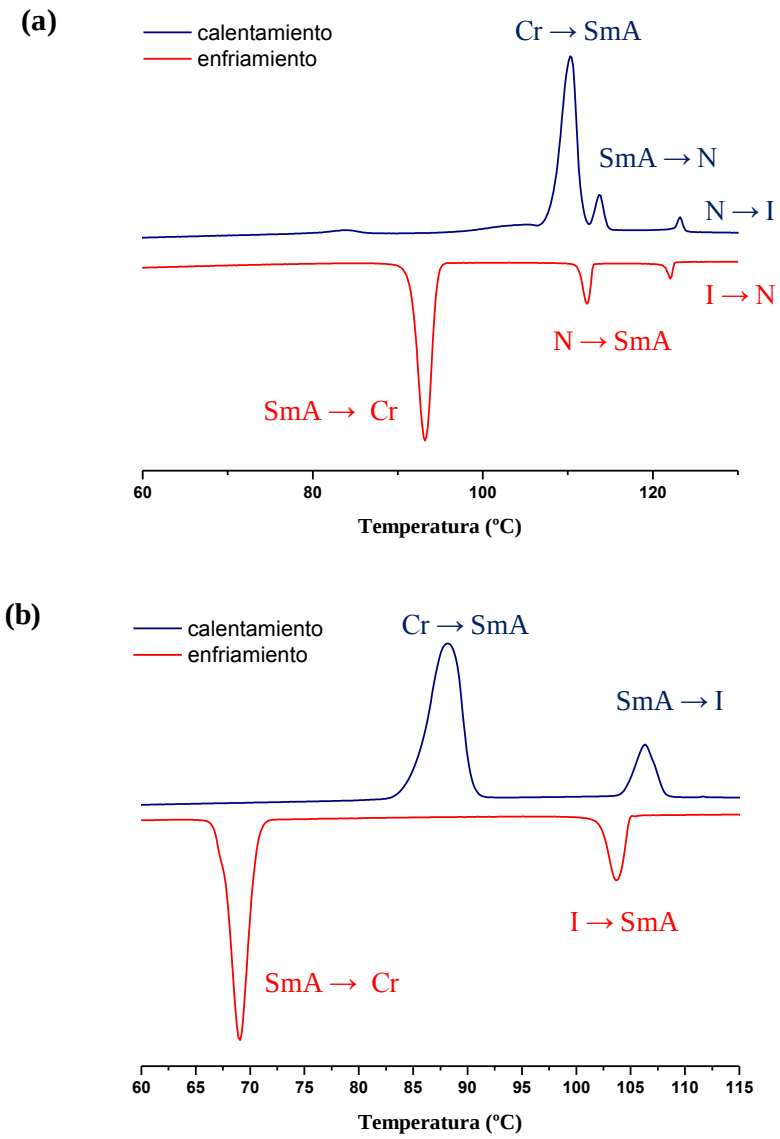


Figura 6.11 Termogramas de DSC de los compuestos **Ia-*4*** (**a**) y **IIa-*8*** (**b**).

En la tabla 6.6 se recopilan las temperaturas y entalpías de las transiciones de fase registradas en el primer ciclo de calentamiento y enfriamiento. Los valores de las entalpías fueron coherentes en todos los casos con el tipo de transición establecida.

Tabla 6.6 Transiciones de fase de las especies **Ia** y **IIa** determinadas por DSC y MOP.

Compuesto	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}	Compuesto	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}
Ia-*1*	Cr → I	149	29.5	**IIa-*1***	Cr → I	105	28.8
	I → Cr	129	−29.8		I → Cr	94	−29.1
Ia-*2*	Cr → N	130[c]	28.5[d]	**IIa-*2***	Cr → I	122	30.3
	N → I	132			I → Cr	108	−29.0
	I → N	129	−0.5	**IIa-*4***	Cr → Cr'	74	13.8
	N → Cr	115	−23.5		Cr '→ SmA	86	10.8
Ia-*4*	Cr → SmA	110	20.6		SmA → I	98	5.3
	SmA → N	114	1.8		I → SmA	95	−4.6
	N → I	123	0.4		SmA → Cr	81	−10.4
	I → N	122	−0.6	**IIa-*6***	Cr → Cr'	59	2.9
	N → SmA	112	−2.3		Cr '→ SmA	84	23.1
	SmA → Cr	93	−19.2		SmA → I	103	5.1
Ia-*6*	Cr → SmA	103	36.1		I → SmA	100	−5.2
	SmA → N	119	4.5[d]		SmA → Cr	71	−23.0
	N → I	121		**IIa-*8***	Cr → SmA	88	32.8
	I → N	120	−0.9		SmA → I	106	6.1
	N → SmA	118	−3.7		I → SmA	105	−6.3
	SmA → Cr	84	−24.5		SmA → Cr	69	−27.1
Ia-*8*	Cr → SmA	113	41.3	**IIa-*10***	Cr → SmA	103	48.2[d]
	SmA → I	123	4.5		SmA → I	106[c]	
	I → SmA	121	−5.6		I → SmA	103	−6.8
	SmA → Cr	90	−32.5		SmA → Cr	94	−41.5
Ia-*10*	Cr → Cr'	106	6.4	**IIa-*12***	Cr → SmA	96	41.4
	Cr '→ SmA	117	39.2		SmA → I	103	7.0
	SmA → I	123	5.6		I → SmA	101	−7.3
	I → SmA	121	−6.1		SmA → Cr	84	−40.0
	SmA → Cr	96	−40.9	**IIa-*14***	Cr → SmA	81	36.0
Ia-*12*	Cr → SmA	112	56		SmA → I	93	2.8
	SmA → I	120	5.8		I → SmA	90	−2.7
	I → SmA	119	−6.2		SmA → Cr	64	−34.0
	SmA → Cr	98	−54.0	**IIa-*16***	Cr → SmA	84	43.4
Ia-*14*	Cr → SmA	114	65.3[d]		SmA → I	94	5.2
	SmA → I	118[c]			I → SmA	91	−5.3
	I → SmA	115	−6.2		SmA → Cr	68	−41.6
	SmA → Cr	104	−57.8	**IIa-*18***	Cr → SmA	90	57.2
Ia-*16*	Cr → SmA	116	70.6[d]		SmA → I	96	8.4
	SmA → I	120[c]			I → SmA	93	−9.1
	I → SmA	113	−6.0		SmA → Cr	77	−51.3
	SmA → Cr	107	−66.3				
Ia-*18*	Cr → I	118	89.1				
	I → Cr	111	−90.6				

[a] Cr = fase sólida, SmA = mesofase esméctica A , N = mesofase nemática, I = líquido isotrópico.
[b] Temperatura del onset DSC. [c] Detectada por MOP. [d] Procesos solapados.

En la figura 6.12 se muestra una representación gráfica de las temperaturas de transición de fase de los derivados de las series **Ia** y **IIa** en función de la longitud de la cadena alquílica. Los derivados más cortos (*n* = 1, 2) se excluyen de esta representación dado que no son mesomórficos o exhiben temperaturas de transición mucho mayores que las del resto de compuestos, como se ha detallado anteriormente.

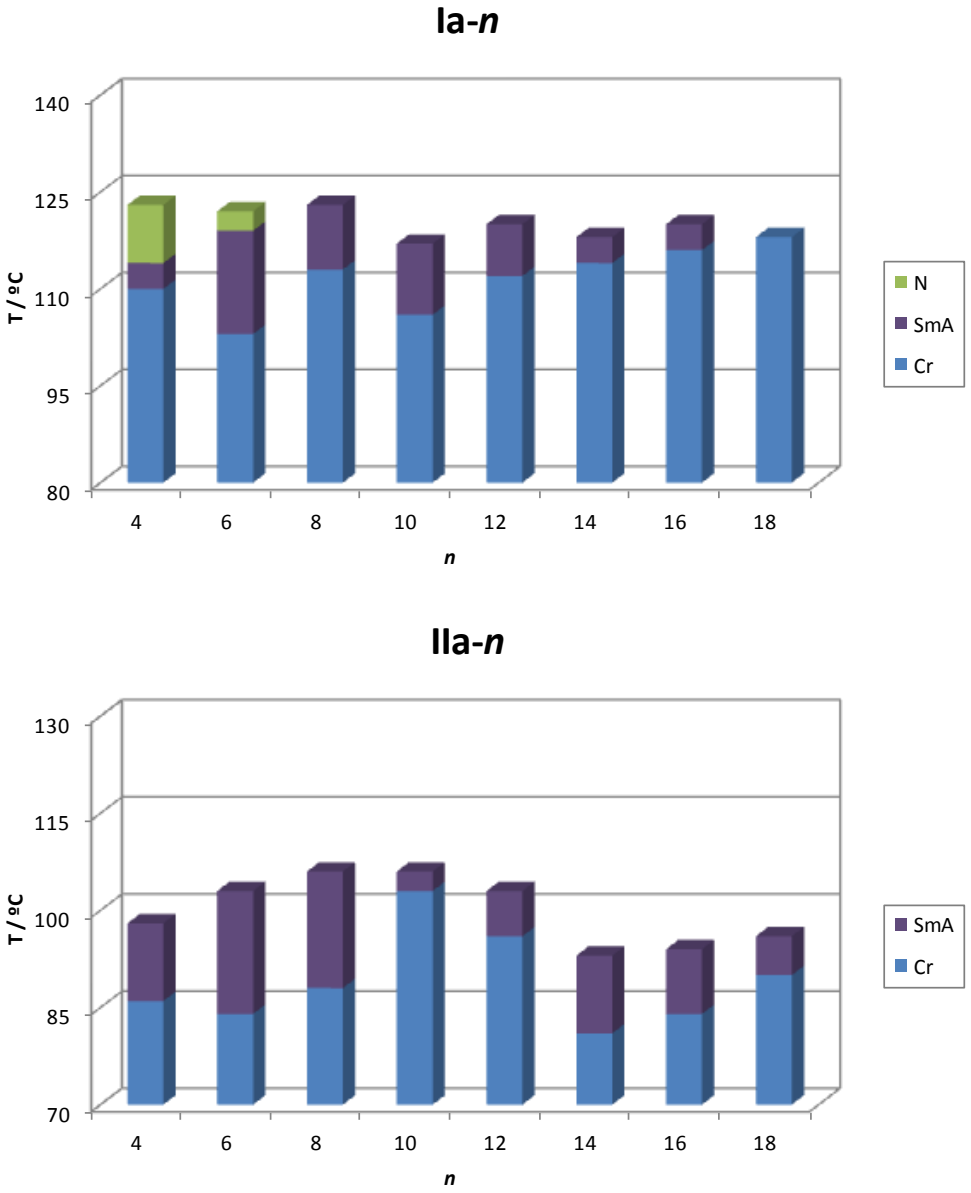


Figura 6.12 Diagrama de barras con los intervalos de existencia en el calentamiento de las distintas fases de los compuestos **Ia y IIa**.

En relación a la **influencia del grupo terminal** (cetona o éster), al comparar en ambas series los resultados de los compuestos de igual longitud de cadena alquílica (tabla 6.7), se observa que, en general, los derivados de tipo benzoato de etilo (**IIa**) presentan temperaturas de transición de fase más bajas que los homólogos acetofenona (**Ia**), a la vez que exhiben un mayor intervalo de estabilidad de la mesofase SmA.

Tabla 6.7 Intervalo de estabilidad (ºC) de las mesofases SmA de las especies **Ia** y **IIa.**

n	**4**	**6**	**8**	**10**	**12**	**14**	**16**	**18**
Ia	4	16	10	11	8	4	4	
IIa	12	19	18	3	7	12	10	6

Para justificar estos resultados debe tenerse en cuenta que en una molécula mesogénica, la presencia de cualquier grupo terminal que implique un aumento de polarización y polarizabilidad sin provocar una elevada expansión de la anchura molecular tiende a incrementar el intervalo de estabilidad térmica de la mesofase resultante.[13] De acuerdo con ello, los compuestos de tipo éster (**IIa**) deberían presentar un aumento de la polaridad respecto a la de los de tipo acetofenona (**Ia**) ya que contienen un átomo de oxígeno más en el grupo terminal, lo cual sería responsable de la mayor estabilidad de sus mesofases, así como de sus menores temperaturas de fusión y *clearing*.

En apoyo a esta hipótesis, se encuentran resultados en la bibliografía sobre derivados benzoato ,[5,13] en los cuales, la inclusión de sustituyentes cloro en el grupo éster etílico terminal[13] conduce a rebajar las temperaturas de transición y expande el intervalo de existencia de las mesofases respecto de los encontrados en los análogos no sustituidos[5] (figura 6.13).

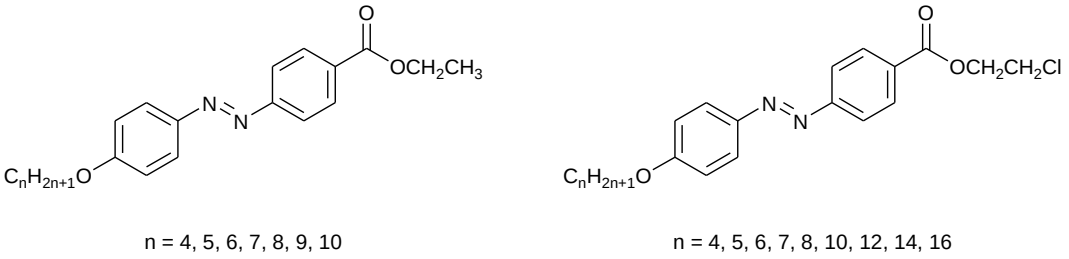


Figura 6.13 Derivados tipo éster previamente descritos.[5, 13]

Por otra parte, es también destacable el hecho del polimorfismo líquido-cristalino encontrado en la serie **Ia**, en la que las especies de cadena corta exhiben mesofases N además de SmA, a diferencia del comportamiento exclusivamente esmectogénico de todos los derivados **IIa**. Se puede sugerir que la menor polaridad del grupo cetona terminal en **Ia** respecto de la del grupo éster implica que las fuerzas de cohesión que estabilizan las mesofases son más débiles, con lo que se obtienen fases más desordenadas. Por el contrario, en los sistemas de tipo benzoato de etilo, la mayor polaridad, junto con la presencia del grupo etoxi adicional a la cadena alquiloxi terminal, conllevan a un aumento de la longitud molecular global, lo que implicaría una mayor facilidad para lograr la ordenación en capas propia de las mesofases esmécticas.

Este aumento de la longitud molecular global fue corroborado con la medida del espaciado interlaminar de la mesofase SmA obtenido por difracción de rayos X a temperatura variable. Así, los resultados mostraron que el espaciado observado para **IIa-*4*** es mayor que el correspondiente a **Ia-*4*** (tabla 6.8), siendo ambas portadoras de idéntica cadena alquílica.

Finalmente, al considerar el **efecto del aumento de la longitud de la cadena alquílica** a se observa que en ambas series de compuestos, **Ia** y **IIa**, en términos generales, se pueden establecer tres tendencias:

Para los compuestos más cortos, las temperaturas aumentan con el incremento de la longitud alquílica hasta n = 6, para, a continuación disminuir hacia la mitad de las series, y de nuevo aumentar a partir de n = 10. Como resultado de estas variaciones, y dado que las temperaturas de *clearing* se ven menos afectadas que las de fusión, los compuestos con las menores temperaturas de transición y mayores rangos de estabilidad son los de cadena intermedia (n = 6, 8).

Para explicar estos resultados se puede sugerir que existen varios efectos. Por un lado, en los compuestos **Ia**, las cadenas muy cortas (n = 2, 4) parecen implicar empaquetamientos cristalinos más efectivos y, por el contrario, menores fuerzas de estabilización en la mesofase, lo que se traduce en mayores temperaturas de fusión y en la aparición de mesofases nemáticas. Por otra parte, con el incremento de la longitud alquílica por encima de n = 6, el aumento de las interacciones de van der Waals intermoleculares conlleva una mejora de la estabilidad de la mesofase, mientras que en el sólido, dado que las temperaturas de fusión tienden a disminuir, es posible considerar que la interpenetración entre cadenas no debe ser demasiado extensa. Este efecto se aprecia hasta n = 14, punto a partir del cual se da una competencia entre el ordenamiento originado por estas interacciones con la elevada movilidad de las cadenas alquílicas, siendo este último factor el responsable de desestabilizar las mesofases, hasta tal punto que incluso la especie **Ia-*18***, con 18 átomos de carbono en la cadena, no es mesomórfica.

Estudio por difracción de rayos X a temperatura variable y ángulos bajos

Con el objetivo de confirmar la naturaleza de las mesofases, los derivados **Ia-*4*** y **IIa-*4*** se han seleccionado para efectuar estudios de difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable. Los resultados obtenidos son coherentes con los determinados por MOP y DSC y se recopilan en la tabla 6.8.

Los espaciados calculados (d_{calc}) fueron obtenidos a partir del ratio característico del espacio recíproco para la simetría lamelar considerando el primer pico observado como el correspondiente a la reflexión (001). Los parámetros de red se han calculado de acuerdo con los métodos utilizados en la bibliografía y que se indican así mismo en la tabla 6.8.[27]

Cabe mencionar que, debido al estrecho intervalo de existencia de las mesofases, no se pudieron obtener difractogramas a varias temperaturas para cada fase, por lo que no ha sido posible analizar el efecto de la temperatura sobre los parámetros de red. No obstante, a la temperatura de existencia de la mesofase tanto en el calentamiento como en el enfriamiento, dichos parámetros son coincidentes, por lo que se puede sugerir que las fases observadas son de idéntica naturaleza, de acuerdo con los resultados del comportamiento térmico.

Tabla 6.8 Resultados del estudio por difracción de rayos X para **Ia-*4*** y **IIa-*4***.

Compuesto	Fase	T (ºC)		2θ (º)	*d* obs[a] (Å)	*d* calc[a] (Å)	[*hkl*][b]	Parámetros[c]
Ia-*4*	SmA	112	Calentamiento	4.2	20.8	20.8	001	l = 20.9 Å
				8.4	10.5	10.4	002	
				19.5	4.5	–	–	
	N	120	Calentamiento	4.7	18.9	–	–	
				19.5	4.5	–	–	
	N	110	Enfriamiento	4.7	18.9	–	–	
				19.5	4.5	–	–	
	SmA	97	Enfriamiento	4.2	20.8	20.8	001	l = 20.9 Å
				8.4	10.5	10.4	002	
				19.5	4.5	–	–	
IIa-*4*	SmA	93	Calentamiento	3.9	22.5	22.5	001	l = 22.5 Å
				7.8	11.3	11.3	002	
				19.5	4.5	–	–	
	SmA	84	Enfriamiento	3.9	22.5	22.5	001	l = 22.5 Å
				7.8	11.3	11.3	002	
				19.5	4.5	–	–	

[a] d_{obs} y d_{calc} son los espaciados medidos y calculados. [b] [*hkl*], índices de Miller de las reflexiones.
[c] Para las fases lamelares: periodicidad lamelar $l = (\sum l d_{00l}))/N_{00l}$, donde N_{00l} es el número de reflexiones 00*l*.

El compuesto **Ia-*4*** exhibe dos mesofases, establecidas a través de las observaciones por MOP y de acuerdo con los termogramas DSC. Los difractogramas registrados a las temperaturas a las que aparece la mesofase SmA muestran un patrón (figura 6.14) semejante tanto en el calentamiento como en el enfriamiento. Éstos exhiben dos picos agudos en la región de ángulos bajos con una relación 1 : 1/2, y se indexan como las reflexiones (001) y (002), indicativas de una estructura lamelar. Además, un halo amplio

en la región de ángulos medios, con un espaciado de, aproximadamente 4.5 Å corresponde al orden líquido de las cadenas alquílicas en la mesofase.

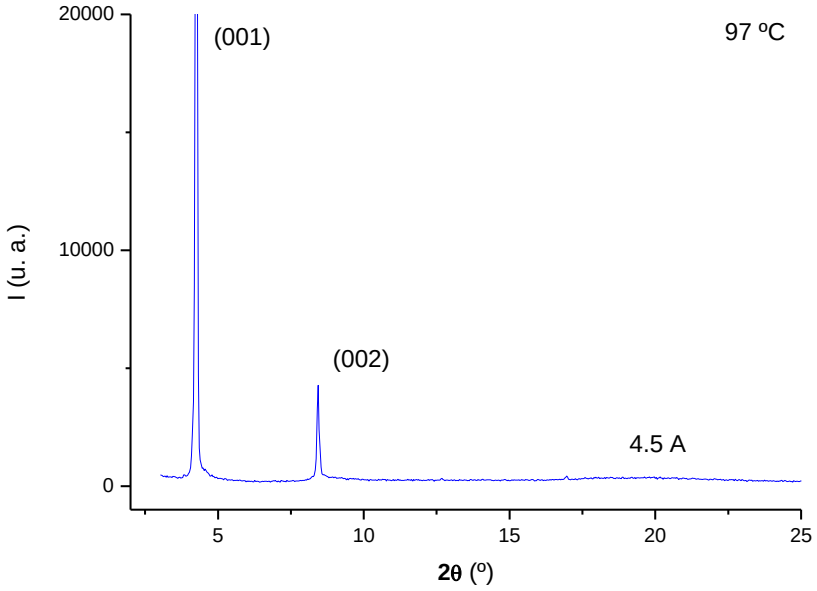


Figura 6.14 Difractograma de **Ia-*4*** a 97 ºC en el enfriamiento.

Por otra parte, los difractogramas registrados a las temperaturas en las que se había observado la mesofase N confirman la naturaleza de ésta de acuerdo con la ausencia de reflexiones agudas. Únicamente presentan dos máximos amplios, en las regiones de ángulos bajos y medios, respectivamente (figura 6.15) El primero se asocia a la distancia intermolecular de acuerdo con la orientación unidireccional propia del ordenamiento nemático, mientras que el segundo se atribuye a las cadenas alquílicas.

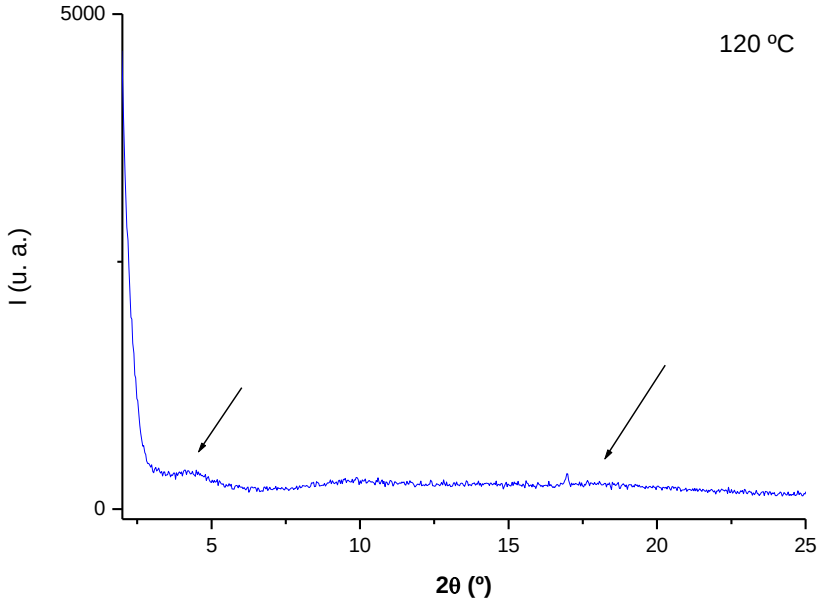


Figura 6.15 Difractograma de **Ia-*4*** a 120 ºC en el calentamiento.

Finalmente, indicar que los difractogramas a las temperaturas de existencia de la mesofase en el calentamiento y en el enfriamiento para el compuesto **IIa-*4***, tomado como ejemplo representativo de la serie **IIa**, son semejantes a los obtenidos para la mesofase SmA del compuesto **Ia-*4***, (figura 6.16), confirmando su idéntica naturaleza.

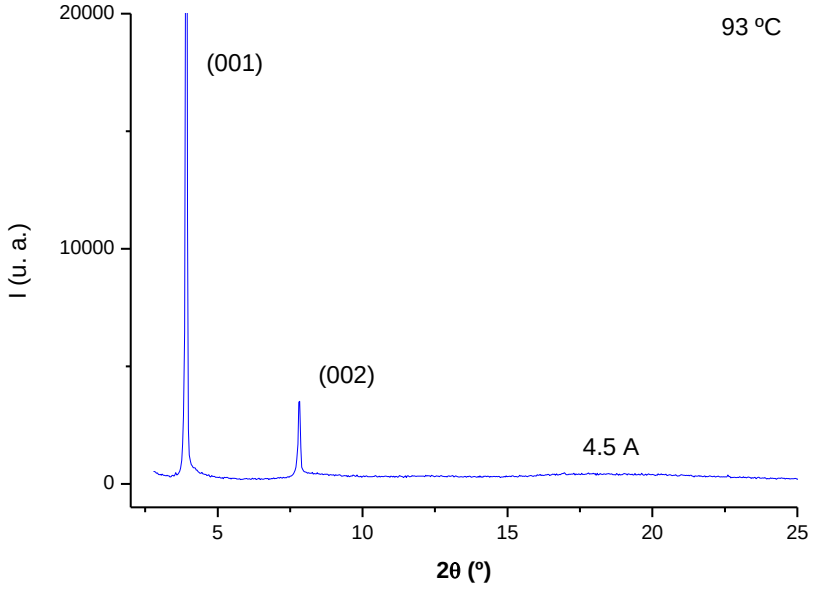


Figura 6.16 Difractograma de **IIa-*4*** a 93 ºC en el calentamiento.

6.2.4 Estructuras cristalinas de los compuestos Ia-*1* (149) y IIa-*1* (179)

Los reiterados intentos para lograr cristales de los compuestos **Ia** y **IIa** con $n \geq 2$ de calidad adecuada para su análisis por difracción de rayos X fueron infructuosos. Sin embargo, sí fue viable la obtención de cristales de los homólogos **Ia-*1*** y **IIa-*1***, que contienen el grupo metoxi terminal, por evaporación lenta de sus disoluciones en acetona, lo que permitió la resolución de su estructura cristalina.

4-(4'-metoxifenilazo)acetofenona, Ia-*1* (149)

La estructura molecular del compuesto **Ia-*1*** se representa en la figura 6.17. La tabla 6.9 lista algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados. El compuesto cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo espacial $Pna2_1$, con cuatro fórmulas por celda unidad.

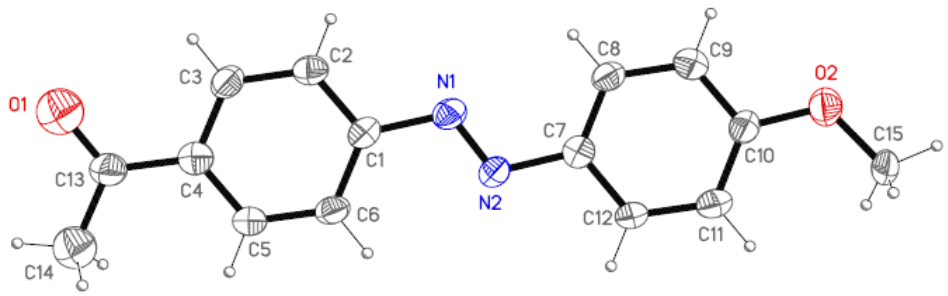


Figura 6.17 Representación ORTEP de **Ia-*1*** al 30 % de probabilidad.

Tabla 6.9. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (º) del compuesto4-(4'-metoxifenilazo)acetofenona.

N1 – N2	1.249(5)	C7 – C8	1.391(7)
N1 – C1	1.440(7)	C7 – C12	1.385(7)
N2 – C7	1.418(6)	C8 – C9	1.360(7)
C1 – C2	1.388(6)	C9 – C10	1.399(7)
C1 – C6	1.404(7)	C10 – C11	1.399(7)
C2 – C3	1.394(5)	C11 – C12	1.364(7)
C3 – C4	1.389(7)	C13 – O1	1.223(7)
C4 – C5	1.387(7)	C10 – O2	1.223(7)
C5 – C6	1.389(8)		
N1 – N2 – C7	113.6(4)	O1 – C13 – C4	134.2(5)
N2 – N1 – C1	113.7(4)	C10 – O2 – C15	120.5(5)

La distancia N – N del grupo azo se encuentra en el rango observado en la literatura[28] y las distancias de enlace C – C en los grupos fenilo evidencian una deslocalización π. Éstos se encuentran en una disposición *trans* relativa al grupo azo puente (ángulo de torsión C1 – N1 – N2 – C7: 179.5(4)º), y girados 10.0(4) y 13.4(4)º respecto al plano azo C1N1N2C7. Las distancias y ángulos en los grupos $COCH_3$ y OCH_3 se encuentran en los rangos esperados.

En cuanto al empaquetamiento molecular, cabe destacar la existencia de una interacción de enlace de hidrógeno no convencional C – H ⋯O entre el grupo CH_3 del sustituyente metoxi y el átomo de O del grupo ceto de moléculas vecinas (d(C – O) = 3.51(1) Å, <(C – H ⋯ O) = 145.6º; operación de simetría: –*x* + 1, –*y*, *z* – ½), a través de la cual se definen cadenas que se extienden en forma de *zig-zag* a lo largo del eje *c* (figura 6.18).

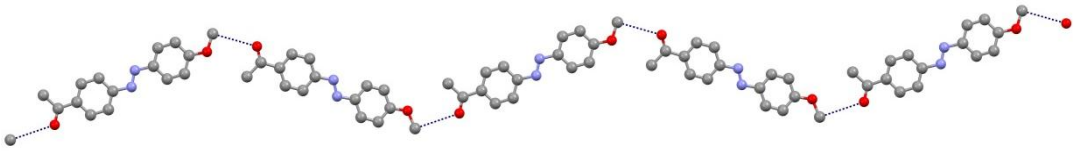


Figura 6.18 Cadenas a lo largo del eje *c*-

No se observan interacciones significativas entre cadenas, por lo que la estructura se puede definir como la correspondiente a una red unidimensional de cadenas en *zig-zag*, tal como se refleja en las figuras 6.19 y 6.20.

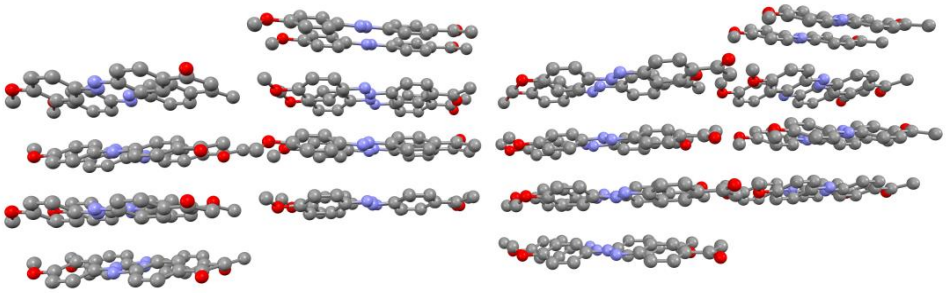


Figura 6.19 Empaquetamiento cristalino de **Ia-*1*** a través del eje *a*.

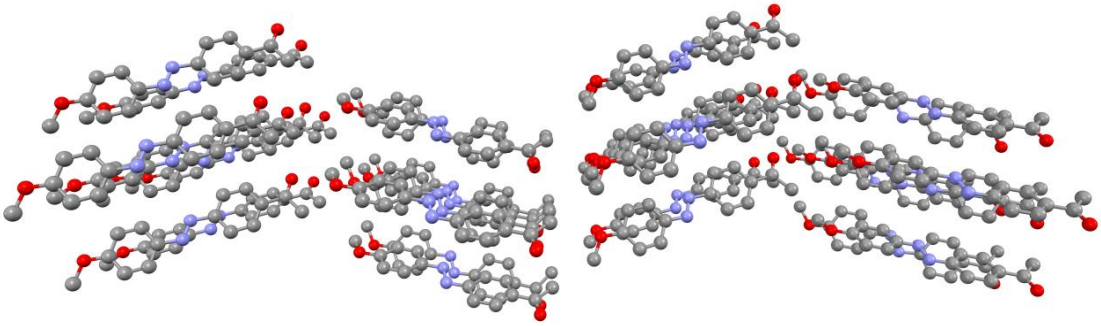


Figura 6.20 Empaquetamiento cristalino de **Ia-*1*** a través del eje *b*.

Dentro de esta estructura, en las cadenas contiguas las moléculas se encuentran en la misma disposición (cabeza - cola), pero giradas entre sí 25.5 º de forma que en la tercera cadena la disposición es análoga a la de la primera (figura 6.21).

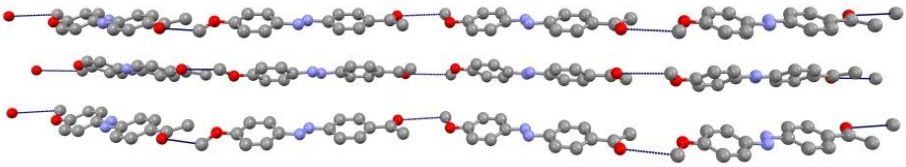


Figura 6.21 Tres cadenas consecutivas.

4-(4'-metoxifenilazo)benzoato de etilo, IIa-*1* (179)

La estructura molecular del compuesto **IIa-*1*** se representa en la figura 6.22 y en la tabla 6.10 se recogen algunas distancias y ángulos de enlace significativos. El derivado cristaliza en el sistema triclínico, grupo espacial P(-1), con dos moléculas por celda.

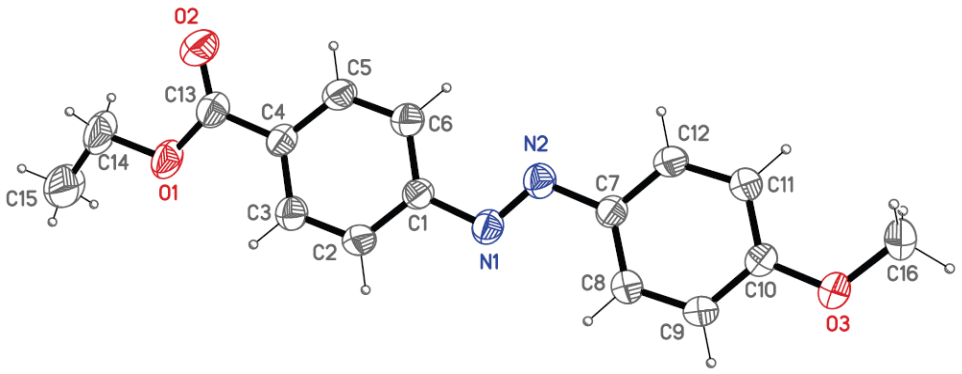


Figura 6.22 Representación ORTEP de **IIa-*1*** al 30 % de probabilidad.

Tabla 6.10 Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (º) del compuesto 4-(4'-metoxifenilazo)benzoato de etilo.

N1 – N2	1.253(2)	C7 – C8	1.386(3)
N1 – C1	1.434(3)	C7 – C12	1.376(3)
N2 – C7	1.420(3)	C8 – C9	1.374(3)
C1 – C2	1.386(3)	C9 – C10	1.389(3)
C1 – C6	1.385(3)	C10 – C11	1.368(3)
C2 – C3	1.385(3)	C11 – C12	1.383(3)
C3 – C4	1.389(3)	C13 – O1	1.337(3)
C4 – C5	1.378(3)	C13 – O2	1.199(3)
C5 – C6	1.379(3)	C16 – O3	1.430(3)
N1 – N2 – C7	114.7(2)	O1 – C13 – O2	122.6(3)
N2 – N1 – C1	112.7(2)	C10 – O3 – C16	118.1(2)

Los rasgos generales estructurales de **IIa-*1*** son similares a los encontrados en la estructura de la acetofenona **Ia-*1***, con especial incidencia en los correspondientes al grupo azo y a los anillos fenilo. Los átomos de carbono unidos al grupo azo, C1 y C7, se encuentran en posición *trans* (ángulo de torsión C1 – N1 – N2 –C7: 179.3(2)º). Sin embargo, en **IIa-*1***, los anillos fenilo son prácticamente coplanares al plano azo C1N1N2C7 (ángulos diedros de 1.7(2) y 2.1(2)º), y el grupo carboxilato está girado sólo ligeramente respecto al plano del anillo fenilo al que está enlazado (ángulo diedro de 8.8(2)º). En conjunto, la molécula presenta una elevada planaridad, superior a la de la

acetofenona relacionada. Las distancias y ángulos en los grupos $COOCH_2CH_3$ y OCH_3 están en los rangos esperados.

Como rasgo principal del empaquetamiento cristalino, se puede mencionar una interacción de enlace de hidrógeno no convencional C – H ⋯O entre los grupos carboxilato de moléculas vecinas (d(C – O) = 3.48(1) Å, <(C – H ⋯ O) = 153.4º; operación de simetría: *x* + 1, *y*, *z*), que permite definir cadenas en la dirección del eje *a* (figura 6.23).

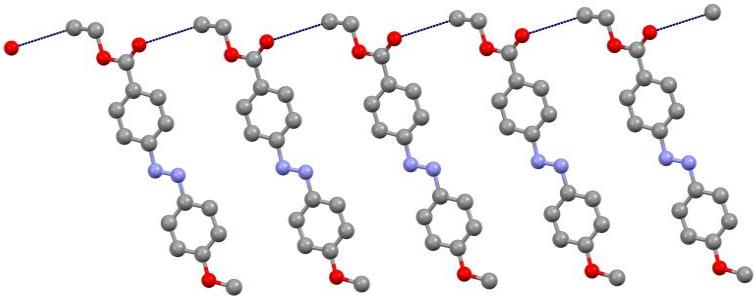


Figura 6.23. Cadenas a lo largo del eje *a*.

Las cadenas se disponen en columnas a lo largo del eje *b*, y definen una organización en capas (figura 6.24), sin que se muestren interacciones π - π significativas entre ellas.

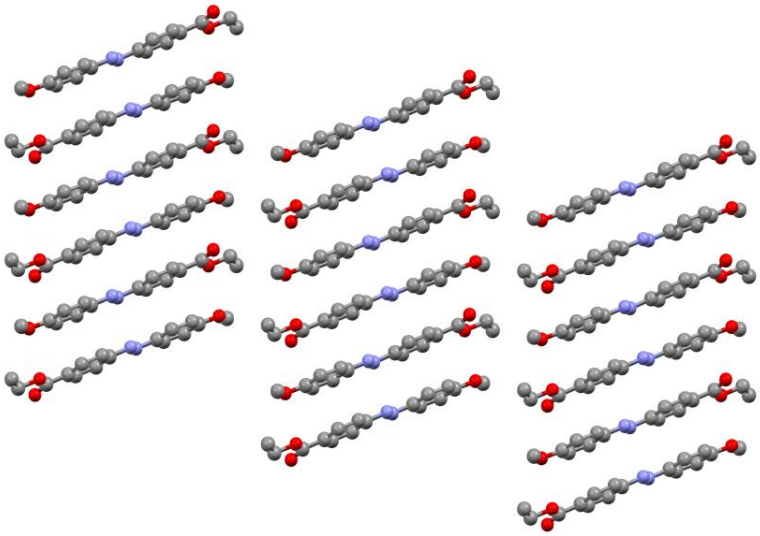


Figura 6.24. Empaquetamiento cristalino de **IIa-*1*** a través del eje *b*

La extrapolación de esta estructura a las de las especies de cadena extensa en las que una posible interdigitación de las cadenas flexibles sería viable, permite explicar la existencia de mesomorfismo SmA.

Relación estructura - propiedades

Resulta interesante establecer una serie de consideraciones que permiten relacionar las estructuras de los compuestos **Ia-*1*** y **IIa-*1*** con las propiedades mesomórficas exhibidas por los homólogos de las familias **Ia** y **IIa**.

– Cabe destacar, en primer lugar, que en ambos casos los cristales analizados son correspondientes al isómero *trans*, lo que indica que es la forma más estable en estado sólido, y es coherente con la que se encuentra en mayor proporción en disolución. La geometría molecular de la forma *trans* es alargada, y adicionalmente presenta una elevada planaridad, ambas características favorables para alcanzar el comportamiento mesomórfico calamítico observado en las series estudiadas.

– Se puede considerar también, asumiendo que la estructura en estado sólido no difiere significativamente de la lograda en la mesofase, y extrapolando esta situación al resto de homólogos (figura 6.25a), que la mayor planaridad en la especie **IIa-*1*** favorece la ordenación supramolecular lamelar, lo que parece relacionarse con las mejores propiedades esmectogénicas de las especies de tipo benzoato de etilo.

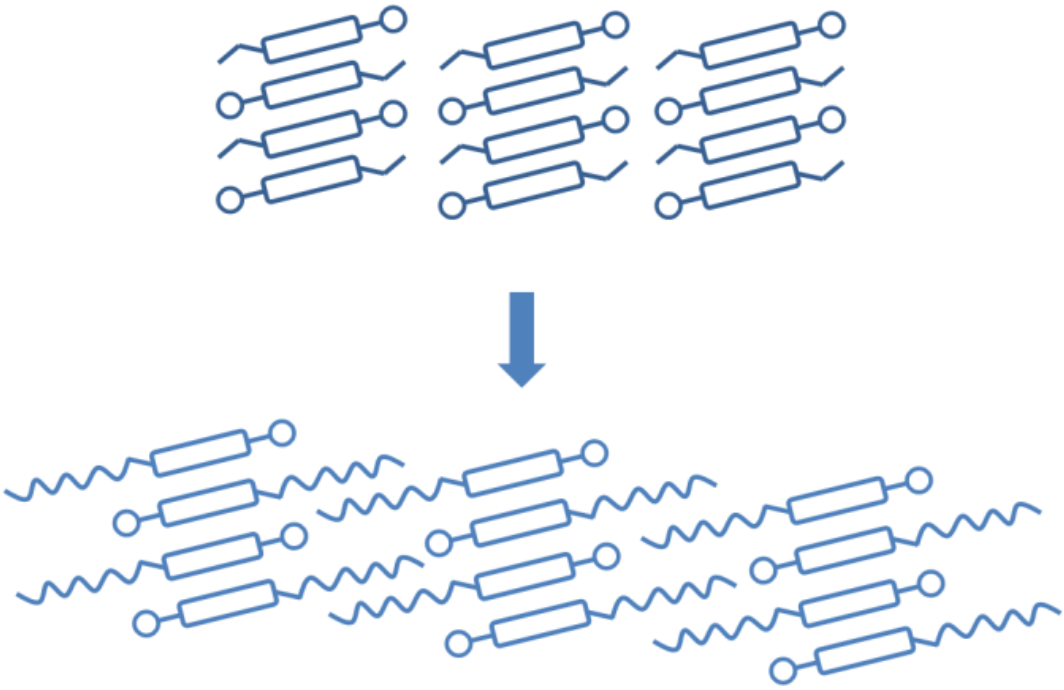


Figura 6.25 (a) Representación esquemática de las capas de la estructura **IIa-*1*** y extrapolación a los homólogos **IIa-*n*** portadores de cadenas extensas.

Como apoyo de este resultado, se sugiere que la distribución de las moléculas en cadenas en la especie **IIa-*1*** podría permitir la adecuación de grupos alquílicos extensos en el mismo tipo estructural en los restantes derivados de la serie, lo cual, por el

contrario, no parece probable en los análogos **Ia** debido a la disposición cabeza - cola - cabeza – cola de las moléculas a lo largo de la cadena (figura 6.25b).

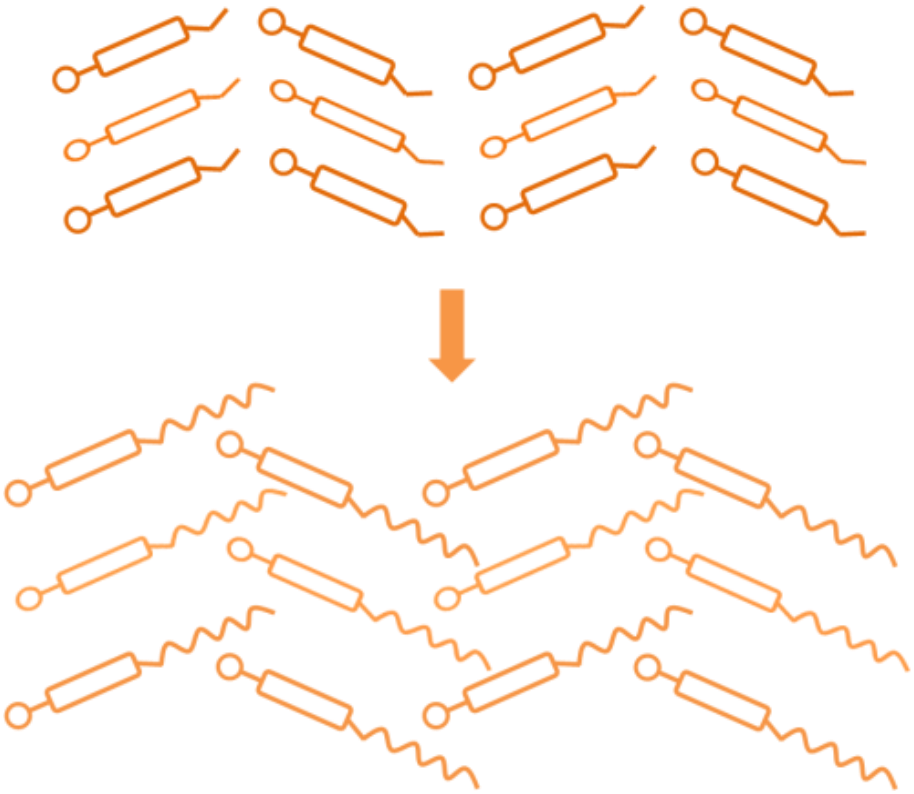


Figura 6.25 (b) Representación esquemática de las capas de la estructura de **Ia-*1*** y extrapolación a los homólogos **Ia-*n*** portadores de cadenas extensas.

– Como resultado general, consideramos que al incrementar la longitud alquílica, el tipo estructural de los derivados **Ia** debería cambiar, explicando las variaciones anómalas encontradas en las temperaturas de fusión a lo largo de la serie. Sin embargo, en las especies **IIa** dicho incremento favorecería la interpenetración de las cadenas flexibles, factor que se relaciona con sus mejores propiedades líquido-cristalinas (figura 6.25).

6.2.5 Estudio térmico de los derivados de los tipos acetofenona y benzoato de etilo portadores de sustituyentes laterales

El estudio del comportamiento térmico de los compuestos de tipo 4-(2'-cloro-4'-alquiloxifenilazo)acetofenona (**Ib**), 4-(2'-metil-4'-alquiloxifenilazo)acetofenona (**Ic**), 4-(2'-cloro-4'-alquiloxifenilazo)benzoato de etilo (**IIb**) y 4-(2'-metil-4'-alquiloxifenilazo)benzoato de etilo (**IIc**) permitió determinar que ninguna de las especies fueron líquido-cristalinas, independientemente de la longitud de la cadena alquílica o de la presencia de sustituyentes laterales cloro o metilo.

La tabla 6.11 recopila las temperaturas de transición de fase junto con sus entalpías correspondientes obtenidas a partir de los experimentos de DSC.

En todos los casos, la observación por MOP mostró la fusión directa del sólido inicial al líquido isotrópico durante el calentamiento así como en el posterior enfriamiento la cristalización a partir del isótropo.

Los termogramas de DSC son consistentes con los resultados anteriores, mostrando un pico endotérmico correspondiente a la fusión del sólido en el ciclo de calentamiento así como un pico exotérmico asociado a la transición reversa durante el proceso de enfriamiento. La figura 6.26 recopila los termogramas de un compuesto representativo de cada serie estudiada.

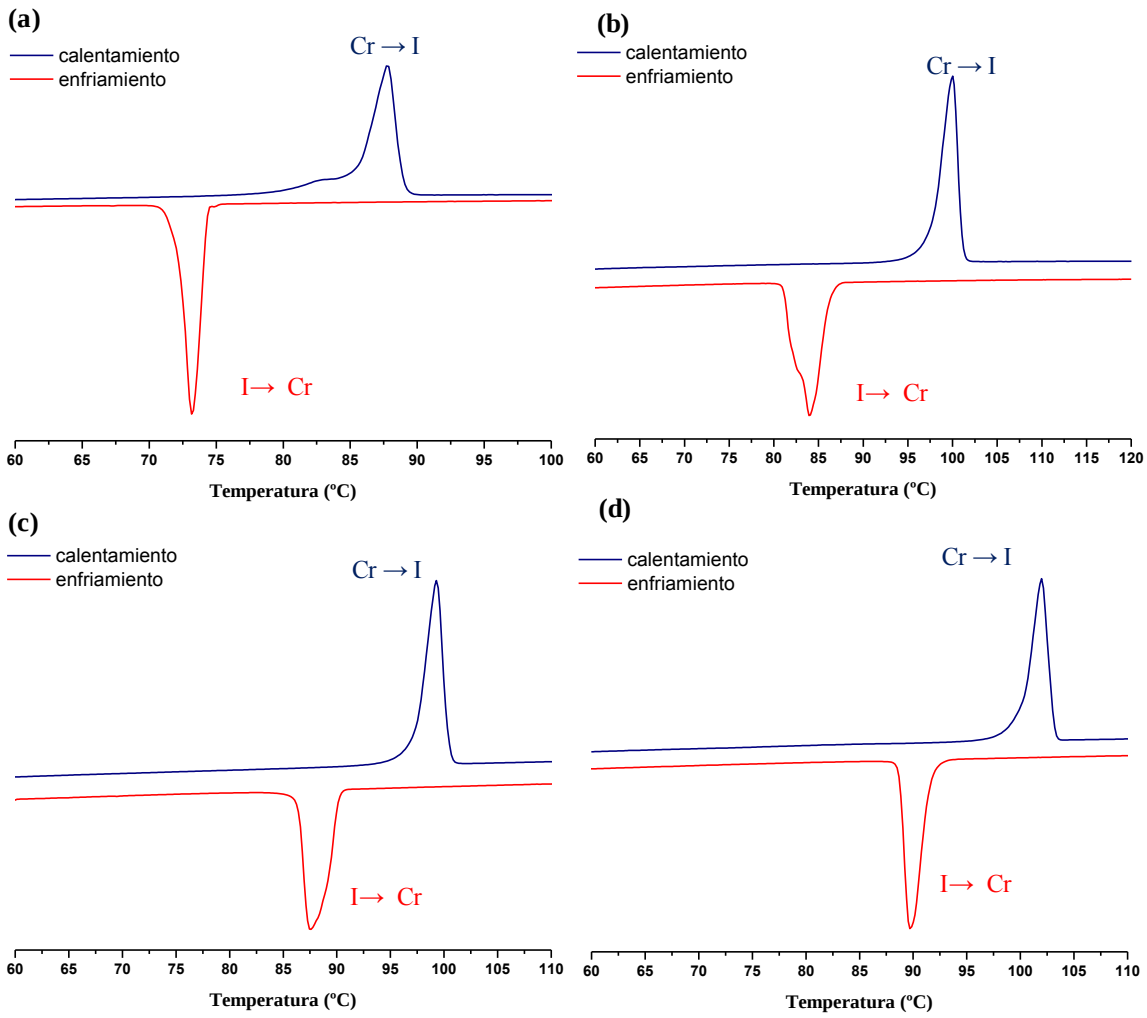


Figura 6.26 Termogramas de DSC de **Ib-*14*** (**a**), **Ic-*6*** (**b**), **IIb-*10*** (**c**) y **IIc-*10*** (**d**).

Tabla 6.11 Transiciones de fase de los compuestos de tipo **Ib, Ic, IIb** y **IIc** determinadas por DSC y MOP.

Compuesto	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}	Compuesto	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}
Ib-*1*	Cr → I	118	21.9	**IIb-*1***	Cr → I	135	35.0
	I → Cr	91	−21.2		I → Cr	114	−34.1
Ib-*2*	Cr → I	110	30.0	**IIb-*2***	Cr → I	98	29.9
	I → Cr	86	−26.5		I → Cr	85	−27.8
Ib-*4*	Cr → I	91	32.6	**IIb-*4***	Cr → I	99	27.6
	I → Cr	65[c]			I → Cr	79	−28.4
Ib-*6*	Cr → I	114	40.2	**IIb-*6***	Cr → I	113	50.6
	I → Cr	96	−36.6		I → Cr	103	−42.3
Ib-*8*	Cr → I	97	43.0	**IIb-*8***	Cr → I	83	44.6
	I → Cr	78	−35.2		I → Cr	73	−36.6
Ib-*10*	Cr → I	85	41.4	**IIb-*10***	Cr → I	99	48.9
	I → Cr	74	−40.7		I → Cr	88	−48.1
Ib-*12*	Cr → I	91	45.0	**IIb-*12***	Cr → I	83	29.1
	I → Cr	71	−46.1		I → Cr	70	−30.8
Ib-*14*	Cr → I	88	43.3	**IIb-*14***	Cr → I	78	34.1
	I → Cr	73	−45.7		I → Cr	63	−30.8
Ib-*16*	Cr → I	87	43.4	**IIb-*16***	Cr → I	78	46.8
	I → Cr	75	−44.8		I → Cr	68	−46.2
Ib-*18*	Cr → I	91	56.4	**IIb-*18***	Cr → I	78	50.8
	I → Cr	76	−59.6		I → Cr	61	−53.5
Ic-*1*	Cr → I	119	28.1	**IIc-*1***	Cr → I	97	30.4
	I → Cr	101	−29.0		I → Cr	74	−28.4
Ic-*2*	Cr → I	110	27.7	**IIc-*2***	Cr → I	85	25.7
	I → Cr	82	−26.9		I → Cr	52[c]	
Ic-*4*	Cr → I	88	31.0	**IIc-*4***	Cr → I	91	32.7
	I → Cr	73	−27.1		I → Cr	69	−32.0
Ic-*6*	Cr → I	100	41.2	**IIc-*6***	Cr → I	121	48.5
	I → Cr	84	−40.8		I → Cr	111	−46.0
Ic-*8*	Cr → I	108	38.4	**IIc-*8***	Cr → I	96	39.4
	I → Cr	83	−38.9		I → Cr	76	−47.9
Ic-*10*	Cr → I	86	43.3	**IIc-*10***	Cr → I	102	53.7
	I → Cr	72	−39.5		I → Cr	90	−52.5
Ic-*12*	Cr → I	85	34.2	**IIc-*12***	Cr → I	95	57.3
	I → Cr	68	−39.5		I → Cr	81	−49.8
Ic-*14*	Cr → I	81	34.6	**IIc-*14***	Cr → I	85	58.6
	I → Cr	67	−31.3		I → Cr	70	−44.9
Ib-*16*	Cr → I	93	62.7	**IIb-*16***	Cr → I	79	49.3
	I → Cr	68	−52.2		I → Cr	68	−35.8
Ic-*18*	Cr → I	94	60.3	**IIc-*18***	Cr → I	72	31.5
	I → Cr	72	−51.5		I → Cr	62	−19.8

[a] Cr = fase sólida, I = líquido isotrópico. [b] Temperatura del onset DSC. [c] Detectada por MOP.

– En consecuencia, a diferencia del mesomorfismo encontrado en los homólogos no sustituidos, podemos establecer que la introducción de sustituyentes laterales en el esqueleto de la molécula constituye un inconveniente para la generación de comportamiento cristal líquido en los derivados de tipo acetofenona (**I**) y benzoato de etilo (**II**).

– Indicar también que los derivados sustituidos mencionados presentan siempre menores temperaturas de fusión que sus correspondientes homólogos no sustituidos, independientemente de la naturaleza del grupo introducido. Además, la inclusión de estos grupos laterales parece sugerir una disminución de las interacciones intermoleculares que impide alcanzar el mesomorfismo, fundiéndose los compuestos directamente a la fase isotrópica.

– Aunque la inclusión de grupos laterales polares sistemas azomesogénicos ha sido una estrategia probada para disminuir las temperaturas de transición de fase y aumentar la estabilidad de las mesofases, [11-13,15,16] en nuestro caso, ésta no ha sido efectiva. La explicación a este resultado se establece al considerar que los grupos laterales en la posición *orto* respecto del grupo azo, sobre un *core* aromático no especialmente extenso, provocan un incremento de la anchura molecular que dificulta alcanzar el orden supramolecular necesario para lograr las mesofases.

  Como apoyo a esta hipótesis se encuentran los datos recogidos de las estructuras cristalinas de algunos compuestos representativos, y que son descritas en el apartado 6.2.6. En ellas se establece la disminución de las interacciones intermoleculares de las especies sustituidas lateralmente en relación con los análogos carentes de sustitución.

6.2.6 Estructuras cristalinas de los compuestos Ic-*8* (173), IIb-*8* (193) y IIc-*8* (203)

Cristales adecuados para la resolución de la estructura cristalina de los compuestos **Ic-*8***, **IIb-*8*** y **IIc-*8*** fueron obtenidos por evaporación lenta de disoluciones de los mismos en acetona. Todos ellos son portadores de sustituyentes laterales (X = Cl, CH_3) en el esqueleto molecular y del grupo terminal octiloxi.

4-(2'-Metil-4'-octiloxifenilazo)acetofenona, Ic-*8* (173)

La estructura molecular del compuesto **Ic-*8*** se muestra en la figura 6.27 y la tabla 6.12 recopila las distancias y ángulos de enlace más significativos. El compuesto cristaliza en el sistema triclínico, grupo espacial P(-1), con dos moléculas por celda unidad.

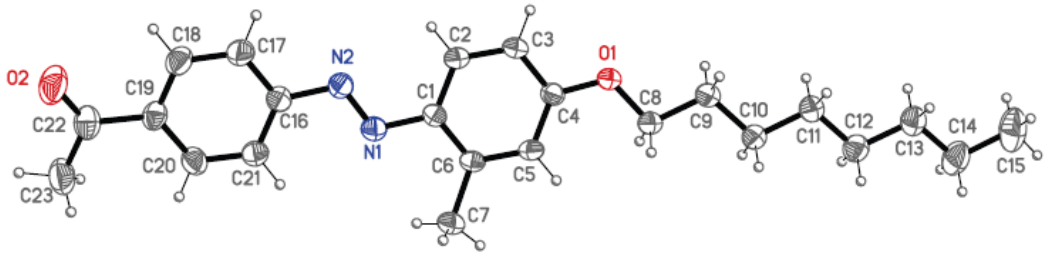


Figura 6.27 Representación ORTEP de **Ic-*8*** al 30 % de probabilidad.

Tabla 6.12 Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (º) del compuesto 4-(2'-metil-4'-octiloxifenilazo)acetofenona.

N1 – N2	1.251(2)	C16 – C17	1.387(3)
N1 – C1	1.421(2)	C16 – C21	1.392(3)
N2 – C16	1.426(2)	C17 – C18	1.372(3)
C1 – C2	1.406(2)	C18 – C19	1.388(3)
C1 – C6	1.390(3)	C19 – C20	1.388(3)
C2 – C3	1.372(3)	C20 – C21	1.379(3)
C3 – C4	1.389(3)	C22 – O2	1.209(3)
C4 – C5	1.386(3)	C4 – O1	1.371(3)
C5 – C6	1.394(3)		
N1 – N2 – C16	114.8(3)	C19 – C22 – O2	120.4(2)
N2 – N1 – C1	114.9(3)	C4 – O1 – C8	119.1(3)

La distancia N – N del grupo azo está en el rango esperado de acuerdo con el encontrado en la literatura.[28] Así mismo, las distancias de enlace en los grupos fenilo evidencian una deslocalización π. Los sustituyentes aromáticos del grupo azo se encuentran en disposición *trans* (ángulo de torsión C1 – N1 – N2 – C16: 179.4(3)º). El anillo fenilo que contiene la cadena sustituyente es prácticamente coplanar al plano C1N1N2C7, que contiene el grupo azo (ángulo diedro de 1.6(1)º), mientras que el otro anillo se encuentra ligeramente girado respecto al mismo (ángulo diedro de 8.0(1)º). La cadena alquiloxi terminal se sitúa en el plano del anillo fenilo que la contiene, lo que puede establecerse a partir del ángulo de 89.9(1)º) formado entre la línea O1 – C15 y la normal al plano del

anillo fenilo. Por otra parte, el grupo carbonilo se encuentra ligeramente girado respecto al plano del anillo fenilo donde está enlazando (ángulo diedro de 8.8(2)º). Las distancias y ángulos de enlace dentro de la cadena son característicos de enlaces sencillos (valor medio: d(C – C) = 1.514(3) Å; <(C – C – C) = 113.8(2)º).

El empaquetamiento molecular se establece a partir de interacciones de enlace de hidrógeno no convencionales que involucran al átomo de oxígeno de la cadena alquiloxi en enlaces bifurcados hacia dos moléculas vecinas. Así, se definen dímeros que presentan una distribución cabeza - cola (figura 6.28) a través de dicho átomo de oxígeno y un átomo de carbono del anillo fenilo de una molécula vecina (d(C – O) = 3.47(2) Å, <(C – H ⋯ O) = 166.8º; operación de simetría: $-x + 2, -y, -z + 2$).

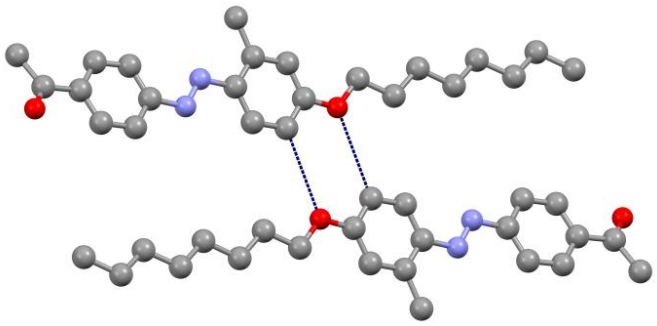


Figura 6.28 Dímeros de la especie **Ic-*8*** con una distribución cabeza-cola.

Simultáneamente, el mismo átomo de oxígeno participa en otra interacción, más larga, con el átomo de carbono del grupo CH_3 lateral de una molécula diferente (d(C – O) = 3.57(2) Å, <(C – H ⋯ O) = 154.9º; operación de simetría: $-x + 2, -y + 1, -z + 2$), dando lugar a cadenas de dímeros que se propagan en la dirección del eje *b* (figura 6.29), sin mostrar interacciones adicionales entre cadenas.

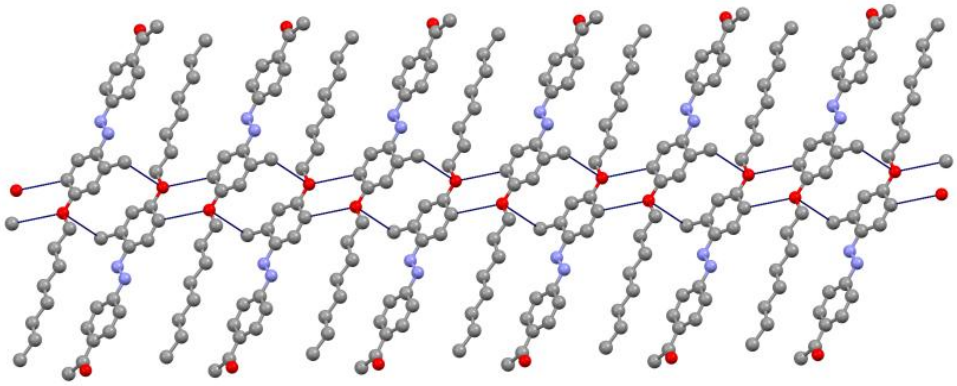


Figura 6.29 Cadenas a lo largo del eje *b*.

En las cadenas, los dímeros se encuentran en planos paralelos y ligeramente desplazados entre sí, determinando una organización en forma de escalera (figura 6.30).

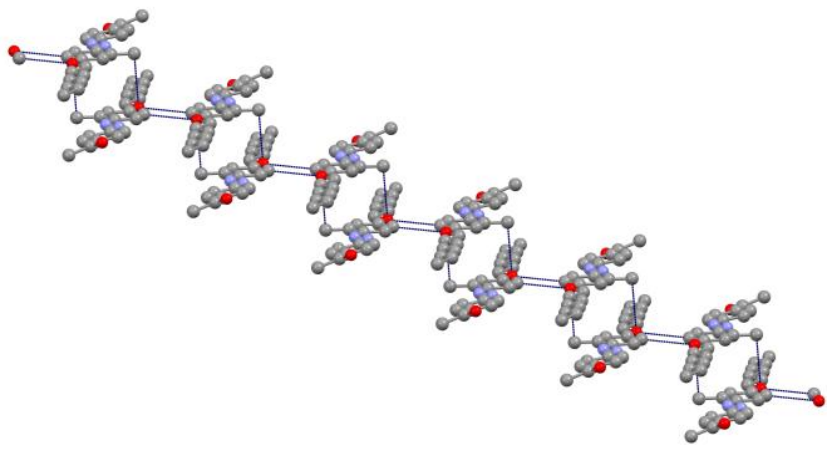


Figura 6.30 Propagación de los dímeros en forma de escalera a lo largo de las cadenas.

Esta organización no parece ser efectiva a efectos de alcanzar el ordenamiento supramolecular del estado líquido-cristalino.

4-(2'-Cloro-4'-octiloxifenilazo)benzoato de etilo, IIb-*8* (193)

La estructura molecular del compuesto **IIb-*8*** se indica en la figura 6.31 y la tabla 6.13 lista las distancias y ángulos de enlace más significativos del compuesto. Éste cristaliza en el sistema monoclínico, grupo espacial $P2_1/n$, con cuatro moléculas por celda unidad. La estructura presenta dos moléculas independientes por unidad asimétrica, que se diferencian básicamente en la disposición del grupo carboxilato. Los datos de distancias y ángulos más significativos son semejantes en ambas moléculas y se recogen únicamente los correspondientes a una de ellas en la tabla 6.13.

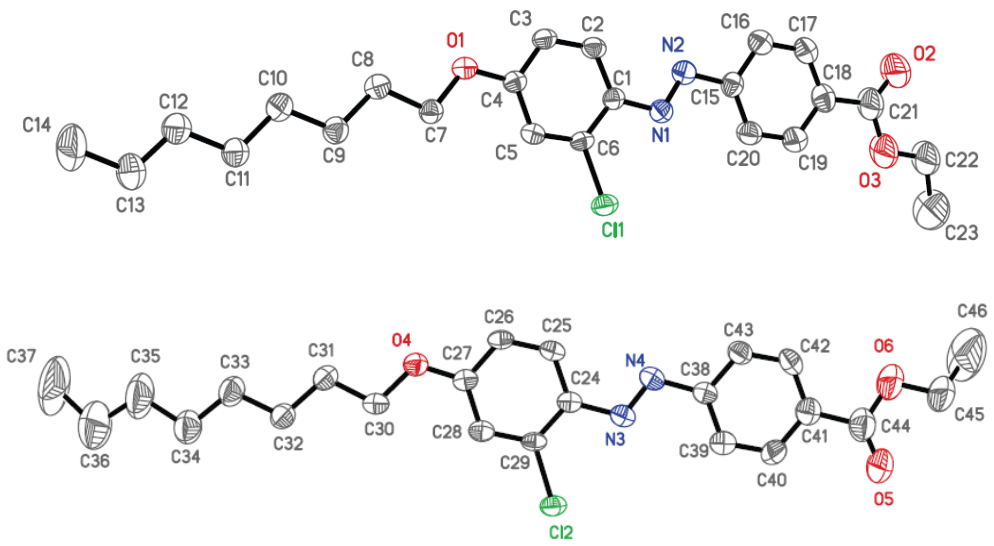


Figura 6.31. Representación ORTEP de **IIb-*8*** al 30 % de probabilidad de de la unidad asimétrica.

Tabla 6.13 Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (º) del compuesto 4-(2'-cloro-4'-octiloxifenilazo)benzoato de etilo.

N1 – N2	1.256(5)	C15 – C16	1.397(8)
N1 – C1	1.388(6)	C15 – C20	1.368(8)
N2 – C15	1.438(7)	C16 – C17	1.379(8)
C1 – C2	1.396(7)	C17 – C18	1.371(8)
C1 – C6	1.415(7)	C18 – C19	1.405(8)
C2 – C3	1.395(7)	C19 – C20	1.369(8)
C3 – C4	1.382(7)	C21 – O2	1.201(9)
C4 – C5	1.383(7)	C21 – O3	1.338(9)
C5 – C6	1.380(7)	C4 – O1	1.388(6)
		C6 – Cl1	1.727(5)
N1 – N2 – C15	113.8(5)	O2 – C21 – O3	119.7(8)
N2 – N1 – C1	113.3(5)	C4 – O1 – C7	117.2(4)

Al igual que en el caso anterior, la configuración de los sustituyentes del grupo azo corresponde al isómero *trans*, hecho observado en las dos moléculas de la unidad asimétrica (ángulos de torsión C1 – N1 – N2 – C15: 178.3(4)º y C24 – N3 – N4 – C38: 180.0(4)º), con distancias de enlace de los anillos fenilo y los grupos azo en el intervalo esperado.[28] Los anillos aromáticos están ligeramente girados respecto a los planos C1N1N2C15 (ángulos diedros: 5.4(3) y 8.8(3)º) y C24N3N4C38 (ángulos diedros: 6.9(3) y 9.6(3)º), generando un *core* prácticamente plano en las dos moléculas de la unidad asimétrica.

Por otra parte, aunque las distancias y ángulos de enlace dentro de la cadena en ambas moléculas son característicos de enlaces sencillos (valor medio: d(C – C) = 1.50(1) Å; <(C – C – C) = 113.5(7)º), la posición de la cadena octiloxi terminal es diferente. Así, ésta se encuentra en el plano del anillo bencénico que la contiene en una de las moléculas (ángulo formado entre la línea O1 – C14 y la normal al plano del anillo fenilo de 89.2(2)º), mientras que en la otra se desvía ligeramente (ángulo formado entre la línea O4 – C37 y la normal al plano del anillo fenilo de 84.6(2)º).

No obstante, la diferencia más significativa radica en la orientación del grupo carboxilato, dado que en una de ellas es coplanar al anillo bencénico donde está enlazado (ángulo diedro de 0.4(2)º), mientras que en la otra su orientación es opuesta y se encuentra girado 8.0(2)º respecto a su anillo aromático (figura 6.32).

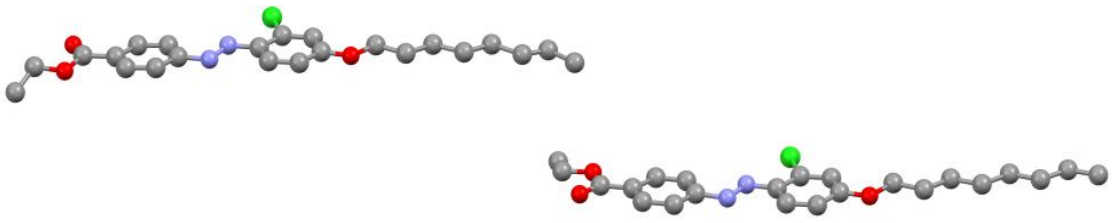


Figura 6.32 Unidad asimétrica de la especie **IIb-*8***.

Se debe señalar la ausencia de interacciones intermoleculares significativamente fuertes, si bien se puede establecer, como en el caso anterior, la formación de dímeros a partir de una interacción de enlace de hidrógeno no convencional C – H ⋯O. Ésta tiene lugar entre el átomo de oxígeno del grupo alquiloxi terminal y un átomo de carbono del anillo fenilo de una molécula vecina relacionada por simetría a la otra de la unidad asimétrica (d(C26 – O1) = 3.33(1) Å, <(C26 – H26 ⋯ O1) = 141.8º; operación de simetría: x – ½, –y + ½, z – ½). En los dímeros, las moléculas se encuentran casi ortogonales (ángulo diedro entre los planos definidos por los grupos azo de las dos moléculas: 81.2(3)º), con una disposición cabeza-cabeza pero con los grupos carboxilato orientados en dirección opuesta (figura 6.33).

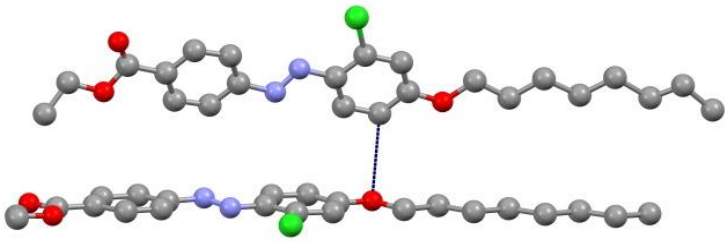


Figura 6.33 Dímeros de la especie **IIb-*8*** con una distribución cabeza-cabeza.

Por último, destacar que no se observan otras interacciones menores de 3.6 Å aunque se puede considerar una disposición lamelar de dímeros, con orientaciones alternadas en la lámina (figura 6.34).

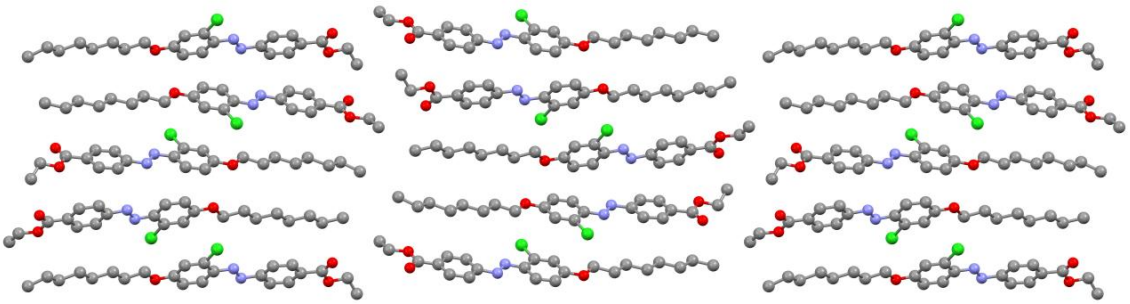


Figura 6.34 Empaquetamiento cristalino de **IIb-*8*** a lo largo del eje *a*.

De nuevo se sugiere que la orientación encontrada a lo largo de las capas parece constituir un impedimento para lograr la interpenetración alquílica, normalmente favorable para la consecución de propiedades líquido-cristalinas, como será comentado al final del apartado.

4-(2'-Metil-4'-octiloxifenilazo)benzoato de etilo, IIc-*8* (203)

La estructura molecular de **IIc-*8*** se muestra en la figura 6.35. En la tabla 6.14 se indican las distancias y ángulos de enlace más significativos del compuesto, que cristaliza en el sistema monoclínico, grupo espacial C2/c, con ocho moléculas por celda unidad.

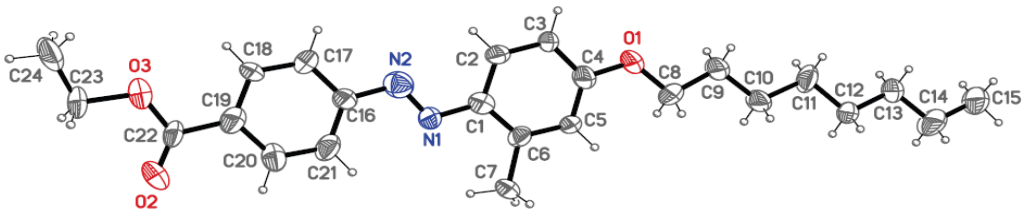


Figura 6.35 Representación ORTEP de **IIc-*8*** al 50 % de probabilidad.

Tabla 6.14. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (º) del compuesto 4-(2'-metil-4'-octiloxifenilazo)benzoato de etilo.

N1 – N2	1.24(2)	C16 – C17	1.41(2)
N1 – C1	1.39(2)	C16 – C21	1.40(2)
N2 – C15	1.41(2)	C17 – C18	1.35(2)
C1 – C2	1.44(2)	C18 – C19	1.40(2)
C1 – C6	1.38(2)	C19 – C20	1.43(2)
C2 – C3	1.39(2)	C20– C21	1.36(2)
C3 – C4	1.38(2)	C22 – O2	1.20(2)
C4 – C5	1.40(2)	C22 – O3	1.34(2)
C5 – C6	1.39(2)	C4 – O1	1.38(2)
N1 – N2 – C16	114(2)	O2 – C22 – O3	124(2)
N2 – N1 – C1	114(2)	C4 – O1 – C8	120(2)

Las características estructurales relativas a la conformación en torno al grupo azo y las distancias de enlace de éste y las aromáticas son semejantes a las de las moléculas anteriores. Así, el ángulo de torsión C1 – N1 – N2 – C16 de 179(2)º indica la disposición *trans* de los anillos fenilo sustituyentes, que además son prácticamente coplanares respecto al plano del puente azo (ángulos diedros: 1(2) y 2(2)º).

La cadena alquílica terminal se encuentra en el plano del anillo que la contiene (ángulo formado entre la línea O1 – C15 y la normal al plano del anillo fenilo, de 90(2)º, y el grupo carboxilato también es coplanar al anillo donde está enlazado (ángulo diedro de 3(2)º). Por tanto, la molécula en su totalidad se puede considerar como prácticamente plana. Las distancias y ángulos de enlace dentro de la cadena son característicos de enlaces sencillos (valor medio: d(C – C) = 1.51(2) Å; <(C – C – C) = 114(2)º).

De nuevo tiene lugar la formación de dímeros a través de interacciones de enlace de hidrógeno no convencional C – H ⋯O, que en este caso se produce entre el átomo de oxígeno de la cadena alquiloxi y el átomo de carbono del grupo CH_3 perteneciente al carboxilato de una molécula vecina (d(C24 – O1) = 3.52(2) Å, <(C24 – H24 ⋯ O1) = 117º; operación de simetría: –*x* + 1, –*y* + 1, –*z* + 1) (figura 6.36).

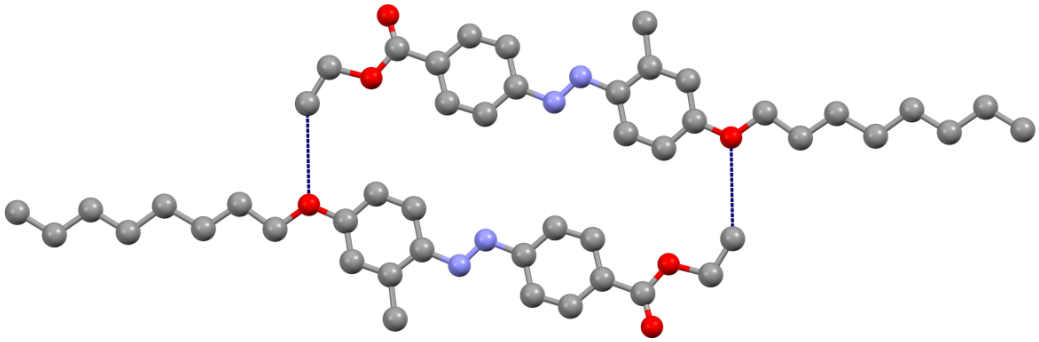


Figura 6.36 Dímero de la especie **IIc-*8*** con una distribución cabeza-cola.

La disposición de las moléculas en la entidad dimérica es cabeza - cola, al igual que en la acetofenona **Ic-*8*** relacionada. Sin embargo, mientras que en los dímeros de aquélla las dos moléculas se encontraban solapadas longitudinalmente, en los de la especie **IIc-*8*** únicamente coinciden los *cores* moleculares, quedando las cadenas a ambos lados (figura 6.36).

El empaquetamiento cristalino implica una distribución laminar de los dímeros mediante la presencia de interacciones muy débiles de enlace de hidrógeno C – H ⋯ O (d(C ⋯ O) = 3.55 Å), entre el grupo carboxilato y el átomo de oxígeno de la cadena alquílica de otra unidad (figura 6.37). En la lámina, todos los dímeros se disponen en la misma orientación, aunque desplazados respecto a los de la fila vecina.

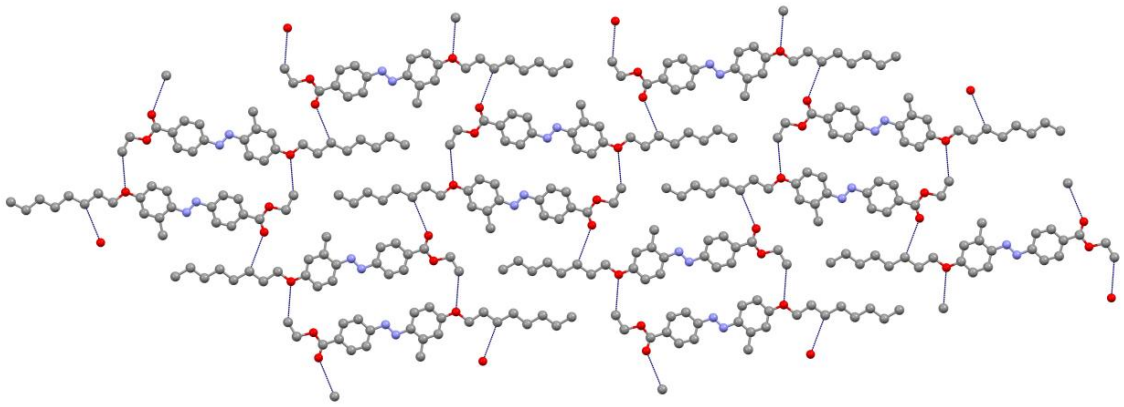


Figura 6.37 Láminas paralelas al plano (1 0 1).

Las láminas, que se encuentran en el plano (1 0 1), son completamente planas y paralelas entre sí, sin que se observen interacciones adicionales entre ellas (figura 6.38).

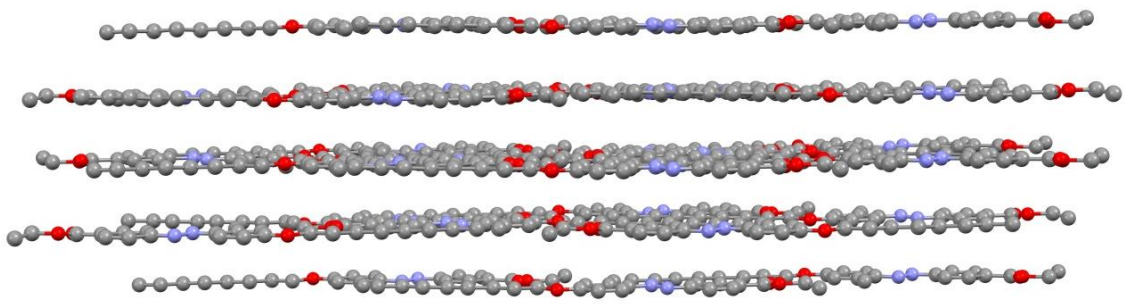


Figura 6.38 Empaquetamiento cristalino de **IIb-*8*** a lo largo del eje *b*.

Estudio estructural comparativo

El análisis de las estructuras cristalinas de los compuestos **Ic-*8***, **IIb-*8*** y **IIc-*8*** permite formular la existencia de ciertas analogías así como determinados aspectos que justificarían la ausencia de sus propiedades mesomórficas.

– En todos los compuestos, el grupo azo presenta una disposición *trans* de los anillos sustituyentes en torno al grupo azo, que son prácticamente coplanares al mismo, dando lugar, en conjunto, a estructuras de elevada planaridad y con ordenamientos laminares. Estas características deberían, en principio, sugerir la viabilidad para lograr mesomorfismo. No obstante, como se ha discutido en el apartado anterior, ninguna de las especies de las familias **Ib**, **Ic**, **IIb** y **IIc** fueron materiales líquido-cristalinos, independientemente de la longitud de las cadenas flexibles así como de la naturaleza de los sustituyentes laterales.

– Por otra parte, en todos los casos se ha determinado la formación de entidades diméricas sostenidas por débiles interacciones de enlace de hidrógeno. A su vez, los dímeros se empaquetan unidimensionalmente o en láminas en el derivado de tipo acetofenona y en los de tipo benzoato de etilo, respectivamente, de nuevo mediante el mismo tipo de interacciones.

– Por tanto, para explicar la ausencia de mesomorfismo de los compuestos requiere considerar nuevos elementos como son el incremento de la anchura molecular producida por la sustitución lateral (Cl o CH_3) en el *core* rígido o la disminución de la interdigitación de cadenas.

Así, en la especie **Ic-*8***, los sustituyentes metilo, que unen los dímeros a lo largo de la cadena deben dificultar estéricamente la interdigitación entre dímeros de cadenas vecinas (figura 6.39).

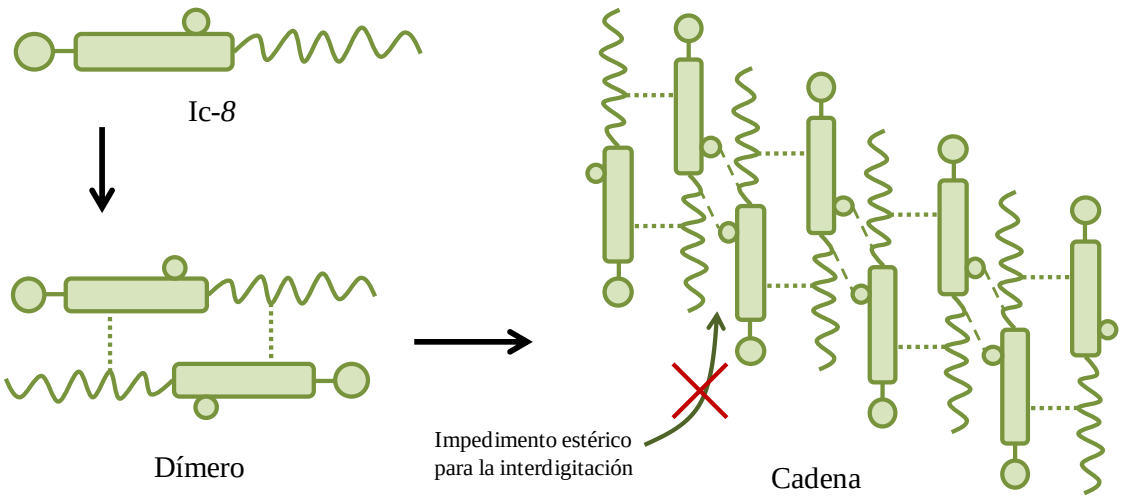


Figura 6.39 Representación esquemática del empaquetamiento cristalino de **Ic-*8***.

En el compuesto **IIb-*8***, la disposición ortogonal de las dos moléculas del dímero rompe la planaridad de las capas. A su vez, la alternancia de los dímeros impide la interdigitación. Así, si se interpenetraran las cadenas de dos dímeros enfrentados cola - cola, los contiguos, cabeza - cabeza, no podrían aproximarse por el efecto estérico de los grupos voluminosos terminales (figura 6.40).

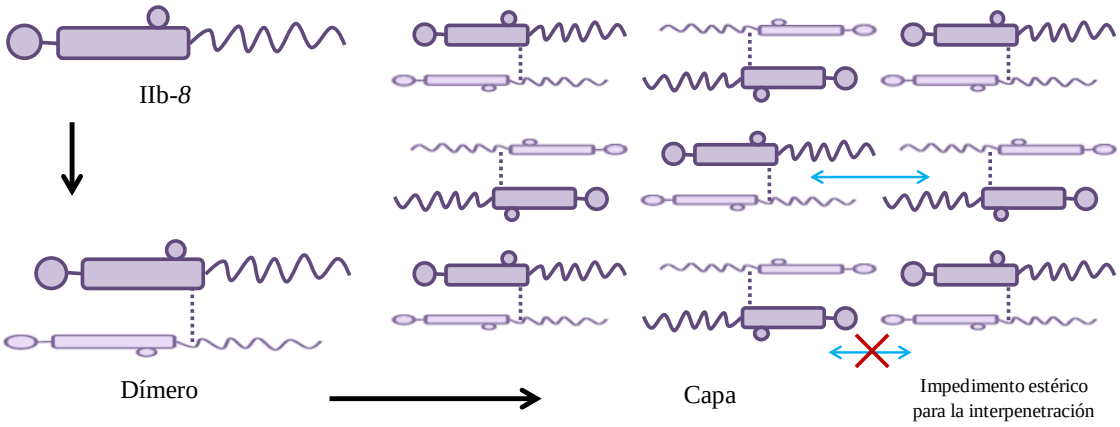


Figura 6.40 Representación esquemática del empaquetamiento cristalino de **IIb-*8***.

Finalmente, en la especie **IIc-*8***, la mayor anchura de los *cores* rígidos de los dímeros, junto con la disposición opuesta de las cadenas implicaría una menor proximidad de las moléculas contiguas, lo que conllevaría a una dificultad para establecer interacciones de van der Waals entre cadenas (figura 6.41).

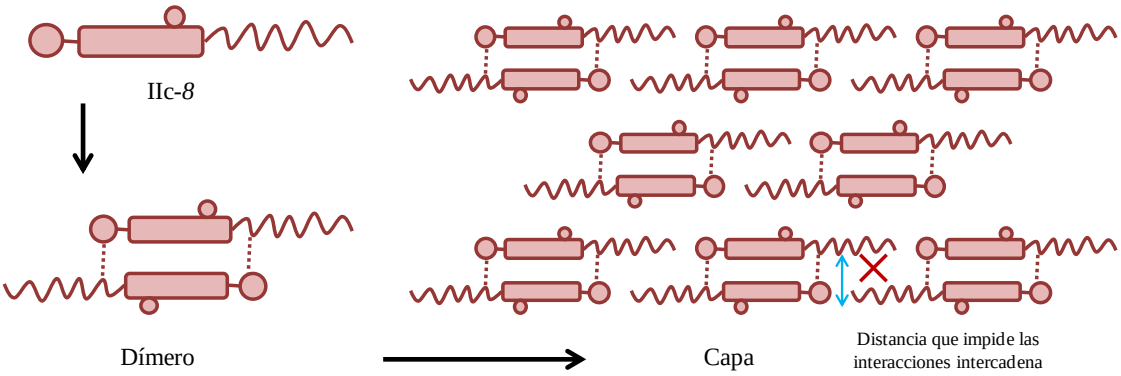


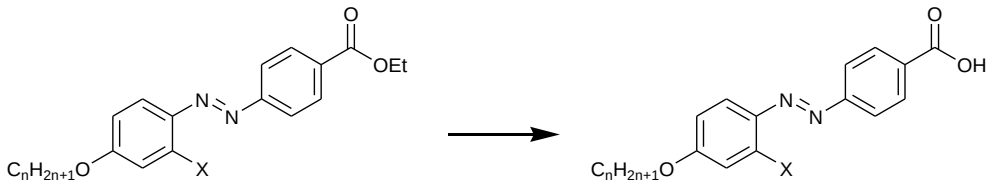
Figura 6.41 Representación esquemática del empaquetamiento cristalino de **IIc-*8***.

6.3 Derivados de tipo ácido benzoico

Se estudia ahora el comportamiento mesomórfico de los compuestos del tipo ácido 4-(2'-X-4'-alquiloxifenilazo)benzoico, X = Cl (**IIIb**), CH_3 (**IIIc**), con especial interés en determinar la influencia de la sustitución lateral sobre el mesomorfismo. La resolución de las estructuras cristalinas de compuestos representativos se relacionará con las propiedades exhibidas por los mismos.

6.3.1 Estudio sintético y caracterización estructural

Todos los derivados **IIIb** y **IIIc** se han sintetizado según el procedimiento detallado en el esquema 6.2 por hidrólisis básica de los correspondientes benzoatos de etilo **IIb** y **IIc**, siguiendo un procedimiento análogo al utilizado en la hidrólisis de ésteres, llevado a cabo en medio básico acuoso.[29]



X = Cl (**IIb**), CH_3 (**IIc**)
n = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18

X = Cl (**IIIb**), CH_3 (**IIIc**)
n = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18

Condiciones de reacción

a) $KOH_{(ac)}$ (exceso), THF, reflujo, 24 h. b) $HCl_{(ac)}$.

Esquema 6.2 Ruta sintética de los derivados de tipo **III**.

Dado que en nuestro caso los benzoatos de etilo precursores son insolubles en agua, la reacción se llevó a cabo por disolución de los mismos en tetrahidrofurano y posterior adición de hidróxido potásico en exceso disuelto en la mínima cantidad de agua. La reacción se mantuvo a reflujo 24 horas con agitación vigorosa, y posteriormente se aciduló con ácido clorhídrico concentrado para neutralizar el exceso de base y lograr la precipitación de los correspondientes ácidos carboxílicos. Los productos se filtraron y lavaron con agua repetidas veces para eliminar el cloruro potásico formado y se recristalizaron en una mezcla de tetrahidrofurano/acetona 1:1, dando lugar a sólidos de color naranja intenso con rendimientos en torno al 90 %.

Los resultados de análisis elemental CHN de todos los compuestos estuvieron en buen acuerdo con la formulación propuesta (ver tabla 9.10 de la *parte experimental*). Así mismo, su estructura molecular fue caracterizada por resonancia magnética nuclear de protón y espectroscopía infrarroja. Se registraron adicionalmente los espectros electrónicos de algunos compuestos seleccionados.

Espectroscopía IR

Los espectros IR de todos los derivados **IIIb** y **IIIc** fueron registrados en pastilla de KBr en la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1}. En todos ellos se observan las bandas correspondientes a los principales grupos presentes en la molécula. De entre éstas, destacar las relacionadas con las vibraciones de tensión ν(CO), simétrica y antisimétrica, de los grupos carboxilo a aproximadamente 1422 y 1688 cm^{-1}, respectivamente, y de cuya

diferencia se puede deducir la presencia de interacciones de enlace de hidrógeno.[23] La ausencia de bandas asignables a la tensión *v*(OH), que debería aparecer en la región de 3400 - 3200 cm^{-1}, así como la resolución de la estructura crsitalina del derivado **IIIc-*10***, que se describirá más adelante, soporta también esta propuesta.

En todo caso, se observan también las vibraciones *v*(CH) asociadas a las cadenas alifáticas (entre 2920 y 2850 cm^{-1}), δ(CH) (en torno a 850 – 860 cm^{-1}) de los anillos aromáticos, y *v*(C–O) de los grupos arilalquiléter (a aproximadamente 1240 y 1040 cm^{-1}) y las del grupo carboxilo (a 1280 y 1110 cm^{-1}). Esta asignación se recoge en la tabla 6.15, para las especies portadoras de cadena alquílica de 14 átomos de carbono.

En cada serie homóloga, los espectros fueron prácticamente idénticos, con la única variante relativa a la intensidad de las bandas *v*(CH) alifáticas, que aumenta junto con el incremento de la longitud de la cadena alquílica terminal.

Tabla 6.15 Asignación de las bandas más significativas de los espectros IR efectuada sobre compuestos representativos de los tipos **III**.

	Frecuencias de vibración (cm^{-1})										
Comp.	ν(CH)$_{Alif}$		ν(C=C)$_{Ar}$	ν(N=N)	ν(C-O)$_{éter}$		δ(CH)$_{Ar}$	ν(COO)$_{as}$	ν(COO)$_{s}$	ν(C-O)$_{carb}$	
IIIb-*14*	2922mf	2850mf	1602mf	1488d	1236f	1043d	865m	1687mf	1422m	1281mf	1131f
IIIc-*14*	2922mf	2850mf	1604mf	1493d	1241f	1044d	849m	1687mf	1421m	1288mf	1109f

mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil

Por otra parte, no se observan desplazamientos significativos en las bandas de los compuestos con grupos laterales cloro (**IIIb**) o metilo (**IIIc**) respecto a los de los análogos sin sustitución[19] lo que implica que el efecto de la sustitución debe ser muy débil, y/o no observable mediante espectroscopía IR en estado sólido.

Espectroscopía UV-Vis

Con el objetivo de intentar determinar de forma efectiva la influencia de los sustituyentes laterales en el esqueleto principal de los ácidos carboxílicos, se realizó un estudio por espectroscopía UV-Vis. De forma específica, se ha llevado a cabo el registro de los espectros electrónicos de los compuestos **IIIb-*4*** y **IIIc-*4***, tomados como ejemplos representativos, y el del derivado **IIIa-*4*** previamente descrito,18.19 a efectos comparativos. Se han escogido compuestos de cadena corta dada su mayor solubilidad relativa a la de las especies portadoras de cadenas más extensas.

Los espectros UV-Vis se han registrado en disolución de diclorometano en concentración aproximadamente 10^{-5} M (figura 6.42). Dado que los derivados del azobenceno son buenos cromóforos,[24] para lograr los espectros requeridos fue necesario preparar muestras muy diluidas.

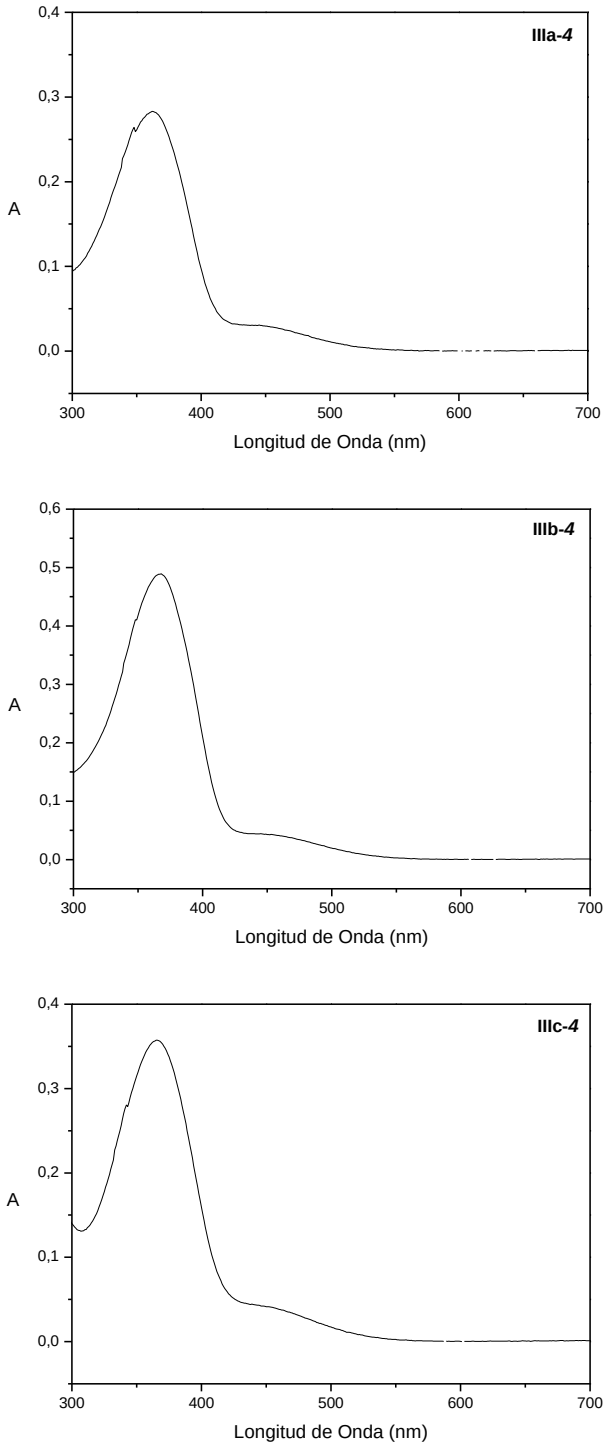


Figura 6.42 Espectros UV-Vis registrados entre 300 y 700 nm en disolución de diclorometano de los compuestos **IIIa-*4*** (1.8×10^{-5} M), **IIIb-*4*** (2.1×10^{-5} M) y **IIIc-*4*** (1.6×10^{-5} M).

En todos los casos, se observa un patrón similar que consiste en una banda ancha centrada a aproximadamente 360 – 370 nm, asociada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Dicha banda experimenta sólo un ligero desplazamiento batocrómico por la presencia de los grupos laterales cloro y metilo (tabla 6.16), por lo que su inclusión en el *core* aromático parece producir una débil modificación de la distribución electrónica sobre la entidad diarilazo, lo cual se puede explicar bajo la consideración de que el efecto electrodonante del grupo alquiloxi terminal, presente en todos los casos, es el efecto dominante. Como apoyo a esta hipótesis, se observa que el máximo de absorción del compuesto ácido 4-fenilazobenzoico, que carece del mencionado grupo alquiloxi, se encuentra a una longitud de onda de 326 nm.[10]

Por otra parte, dado que la polarización molecular introducida por los grupos alquiloxi es independiente de la longitud de la cadena alifática,[15,16] es de esperar un comportamiento semejante para todos los homólogos de cada serie.

Tabla 6.16 Máximos de absorción UV-Vis para compuestos representativos de tipo **III**.

Compuesto	Sustituyente	λ_{abs}^{max} (nm)	ε^a $M^{-1}\cdot cm^{-1}$
IIIa-*4*	H	362	15386
IIIb-*4*	Cl	368	23297
IIIc-*4*	CH_3	371	21895

[a] Calculados a partir de la ley de Lambert-Beer $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$ donde A es la absorbancia en el máximo, l = 1 cm y c la concentración en mol/L

Espectroscopía ^{1}H-RMN

Los espectros ^{1}H-RMN de las especies **IIIb** y **IIIc** se han registrado en disolución de acetona-d6 a temperatura ambiente. En todos los casos muestran los desplazamientos químicos de las señales aromáticas y alifáticas esperadas de acuerdo con la presencia de los isómeros *cis* y *trans* producidos en torno al enlace –N=N–.

La figura 6.43, recopila los espectros de las especies **IIIb-*4*** y **IIIc-*4*** a modo de ejemplos representativos y en la tabla 6.17 se indica la asignación de las señales de ambos isómeros en los dos casos, mientras que la del resto de especies se encuentra en el apartado 9.2.9 en la sección *parte experimental*.

Para la asignación de las señales de los dos isómeros se ha tenido en cuenta su intensidad relativa así como el hecho de que la anisotropía paramagnética en la forma *cis* causa un mayor apantallamiento, lo que es de especial incidencia en aquéllas más cercanas al grupo azo. En particular, se puede destacar que los protones aromáticos en posición *orto* con respecto al grupo –N=N– experimentan un apantallamiento de aproximadamente 1.2 – 1.6

ppm en el isómero *cis*, mientras que en el resto de señales, este desplazamiento a campos más altos se da en una extensión de 0.1 – 0.3 ppm.

El resto de derivados exhiben espectros semejantes, únicamente diferenciados en la intensidad de las señales alifáticas de acuerdo con el diferente número de átomos de carbono en los grupos alquiloxi.

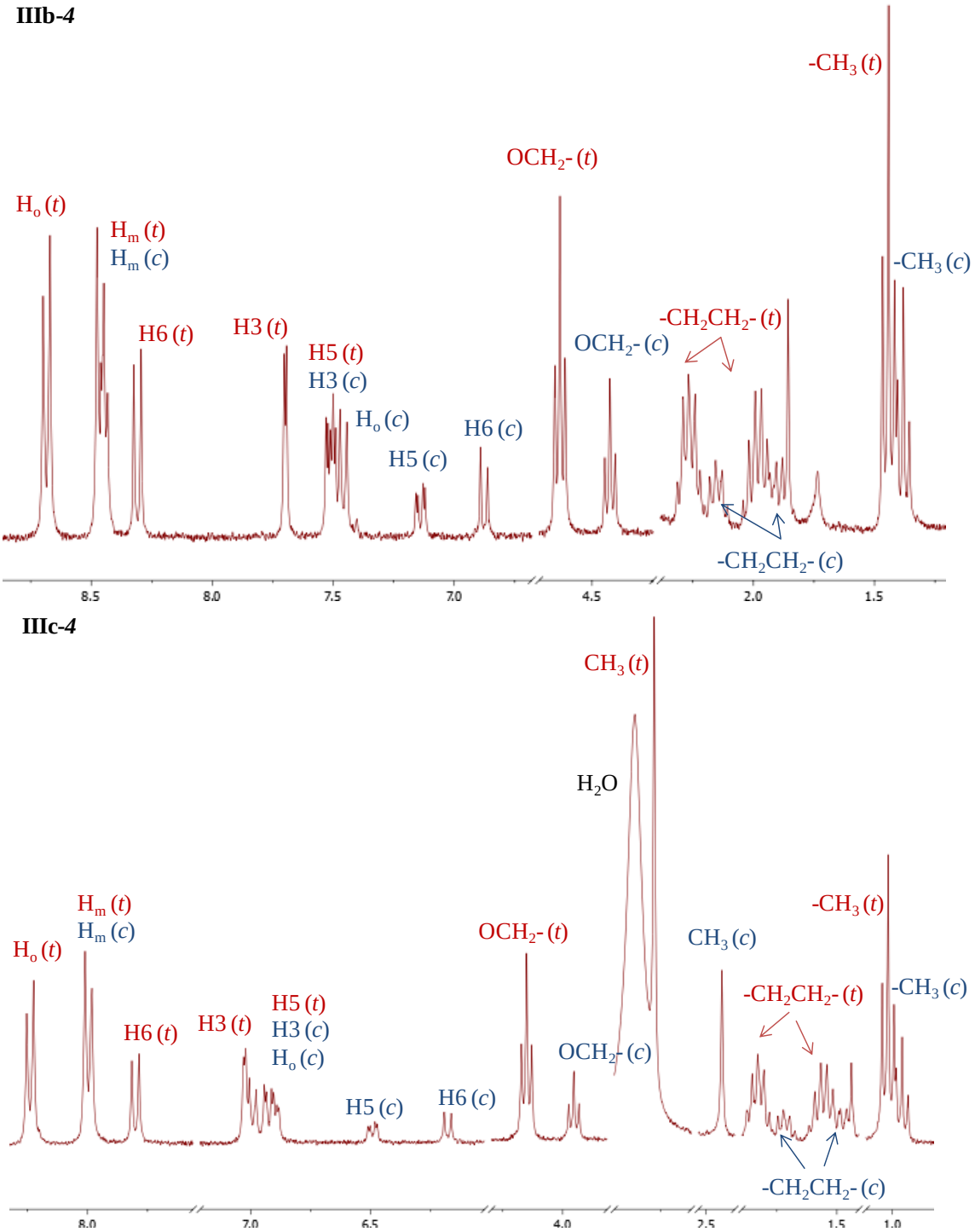
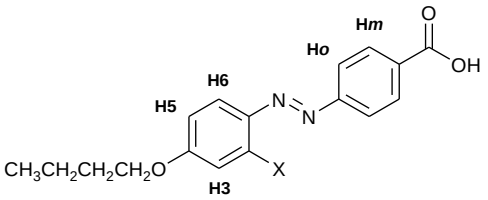
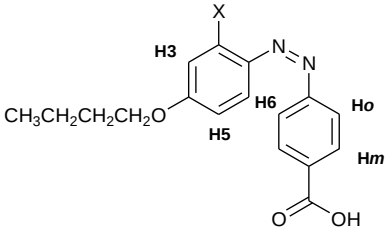


Figura 6.43. Espectros ^{1}H-RMN de los compuestos **IIIb-*4*** y **IIIc-*4*** en disolución de acetona-d6. Se incluye la asignación de las señales de los protones del isómero *trans* (rojo) y *cis* (azul).

Tabla 6.17 Señales ^{1}H-RMN para los compuestos **IIIb-*4*** y **IIIc-*4***.



trans



cis

			CH_3	CH_2	CH_2	CH_2O	H*o*	H*m*	H6	H5	H3	CH_3
			t	m	q	t	d	d	d	dd	d	s
			^{3}J 6.5	^{3}J 6.5	^{3}J 6.5	^{3}J 6.5	^{3}J 9.0	^{3}J 9.0	^{3}J 9.0	^{3}J 9.0, ^{4}J 2.1	^{4}J 2.1	
IIIb-4	***Trans***	**70%**	0.99	1.53	1.83	4.18	8.23	8.02	7.87	7.06	7.25	–
	Cis	**30%**	0.93	1.43	1.71	3.98	7.02	7.99	6.43	6.69	7.05	–
IIIc-4	***Trans***	**68%**	0.99	1.53	1.82	4.12	8.23	7.97	7.78	6.90	7.00	2.75
	Cis	**32%**	0.93	1.43	1.69	3.93	6.97	7.97	6.16	6.47	6.86	2.41

δ en ppm, J en Hz. s: singlete, d: doblete, dd: doblete de dobletes, t: triplete, q: quintuplete, m: multiplete

Los espectros muestran las señales alifáticas y aromáticas en sus regiones características. Sin embargo, no se ha logrado observar en ninguno de los casos la señal correspondiente al grupo OH del sustituyente carboxilo, que debería encontrarse en torno a 11 ppm. Consideramos que este hecho podría deberse a un intercambio con el deuterio del disolvente, como es habitual en compuestos hidroxílicos, o bien a una asociación intermolecular por enlace de hidrógeno, como se había propuesto también en estado sólido a partir de los datos de espectroscopía IR.

Por otra parte, es importante indicar que el grado de isomerización es semejante en todos los compuestos de ambas series, mostrando una relación *trans*/*cis* de aproximadamente 70:30, con lo que parece que ni el incremento de la longitud alquílica ni la presencia de diferentes grupos laterales son factores que contribuyen a modificar la extensión de la isomerización.

De otro lado, para descartar que el efecto del disolvente sea la causa del diferente comportamiento observado respecto a los derivados de tipo acetofenona (**I**) y éster (**II**), en los que la isomerización es inferior o casi nula, se registraron los espectros de las especies **IIIb-*1*** y **IIIc-*1*** en disolución de $CDCl_3$, los cuales mostraron que los dos isómeros se encuentran de nuevo en la misma proporción que en acetona-d6. Se descarta, por tanto, que la naturaleza del disolvente sea responsable del mayor grado de isomerización de los compuestos **III** relativo al de los de tipo **I** y **II**.

Teniendo en cuenta que en los derivados del azobenceno la menor estabilidad del isómero *cis* ha sido explicada por el impedimento estérico a la isomerización, de acuerdo con los mecanismos propuestos para este proceso (rotación en torno al enlace -–N=N–- o inversión),[30] postulamos que la presencia del grupo terminal carboxílico, por su menor tamaño, conlleva una menor dificultad para tal conversión.

Finalmente, con el objetivo de comprobar el efecto de la temperatura sobre el grado de isomerización se seleccionó el compuesto **IIIc-*14*** para ser sometido a un estudio de ^{1}H-RMN a temperatura variable. En la figura 6.44 se muestran los espectros de dicha especie a 25, 55 y 95 ºC.

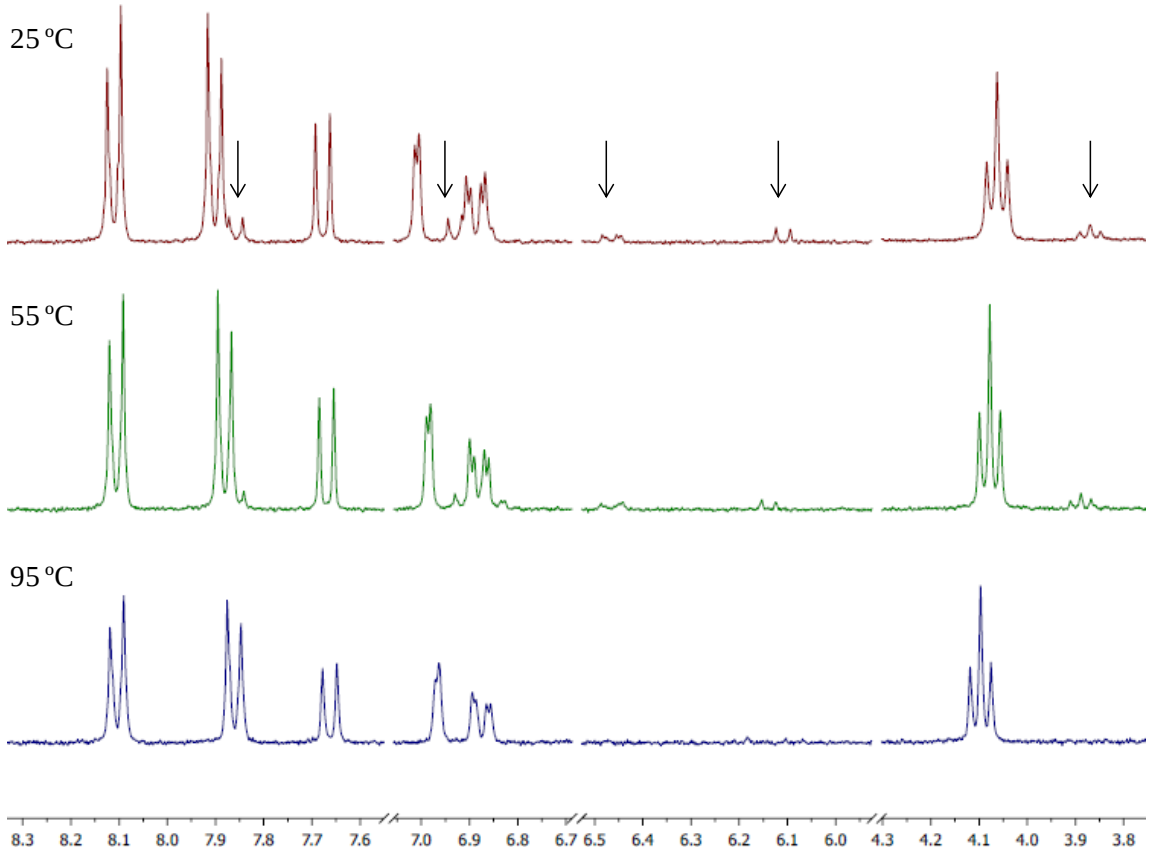


Figura 6.44 Espectros ^{1}H-RMN del compuesto **IIIc-*14*** en disolución de DMSO-d6 a 25, 55 y 95 ºC. Se indican con una flecha las señales del isómero *cis*.

A temperatura ambiente, se parte de la mezcla isomérica, como se deduce a partir de la presencia de las señales correspondiente a las formas *cis* y *trans*. A medida que se incrementa la temperatura, la proporción del isómero *cis* disminuye lentamente hasta sobrepasar los 70 ºC, temperatura a la cual los espectros muestran exclusivamente las señales asignadas al isómero *trans* (tabla 6.18), determinando así que el proceso de conversión *cis* - *trans* es inducido térmicamente. Este resultado permite también confirmar la reversibilidad de la fotoisomerización *trans* - *cis* como había sido propuesto en el apartado 6.2.2.

Tabla 6.18 Porcentaje de isómeros *trans* y *cis* del compuesto **IIIc-*14*** en función de la temperatura.

T / ºC	**25**	**35**	**45**	**55**	**70**	**85**	**95**
% *cis*	27	25	24	21	7	0	0
% *trans*	73	75	76	79	93	100	100

6.3.2 Estudio térmico de los derivados de ácido benzoico portadores de sustituyentes laterales

Se ha llevado a cabo el estudio del comportamiento térmico de los ácidos 4-(2'-cloro-4'-alquiloxifenilazo)benzoico (**IIIb**) y 4-(2'-metil-4'-alquiloxifenilazo)benzoico (**IIIc**), cuyos resultados se recogen en la tabla 6.19 y en la figura 6.49.

Todos los compuestos mencionados fueron materiales cristal líquido enantiotrópicos que exhiben mesofases N y adicionalmente mesofases SmC en aquéllos portadores de cadenas alquílicas de $n \geq 14$.

La observación por MOP permitió identificar las mesofases nemáticas durante el calentamiento desde el sólido inicial a temperaturas de entre 137 y 250 ºC por su elevada movilidad y brillo así como por las texturas *mármol* o *schlieren* (figura 6.45).[26]

Su transformación al líquido isotrópico ocurre a temperaturas que se encuentran en un intervalo de entre 161 y 265 ºC. En el enfriamiento desde el isótropo tiene lugar de nuevo la formación de la mesofase N en forma de características gotas que mostraron una elevada movilidad lo que dio lugar rápidamente a su coalescencia para formar, de nuevo, la mencionada textura *schlieren*.

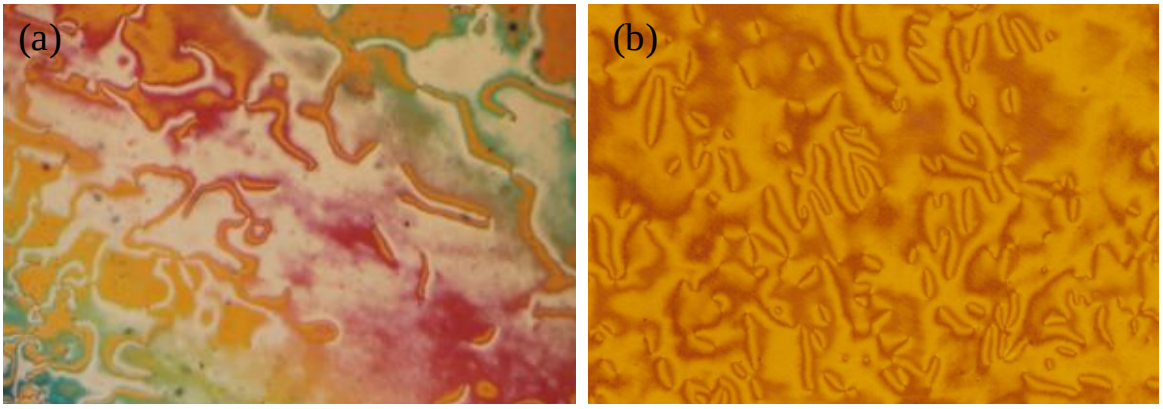


Figura 6.45 Micrografías bajo luz polarizada de las especies **IIIb-*10*** a 209 ºC en el calentamiento (**a**) y **IIIc-*10*** a 199 ºC en el enfriamiento (**b**).

Los derivados con *n* = 14, 16 y 18, presentan también una mesofase SmC a menores temperaturas que la N, identificadas, en el enfriamiento, por la evolución de la textura *schlieren* inicial a una de menor movilidad y sin brillo (figura 6.46).[26]

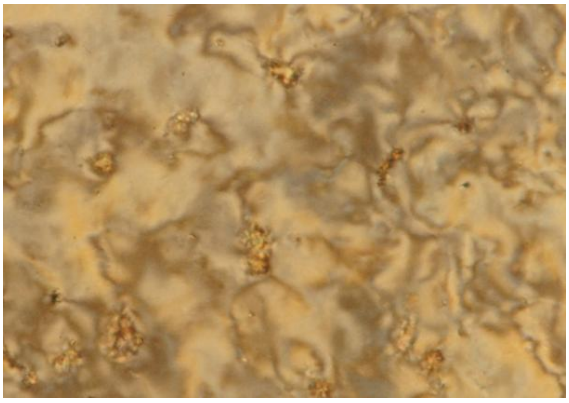


Figura 6.46 Micrografía bajo luz polarizada de la especie **IIIb-*16*** a 164 ºC en el enfriamiento.

El comportamiento mesomórfico se corroboró a través de los termogramas DSC. En la tabla 6.19 se recopilan las temperaturas y entalpías de las transiciones de fase registradas en el ciclo de calentamiento y enfriamiento. En las figuras 6.47 y 6.48 se incluyen los termogramas DSC de especies representativas de cada serie homóloga.

En el caso de los compuestos exclusivamente nematogénicos, (figura 6.47) se observan en el calentamiento los picos endotérmicos correspondientes a las transiciones asociadas a los procesos de fusión y *clearing*, así como los picos exotérmicos de los procesos inversos en el enfriamiento.

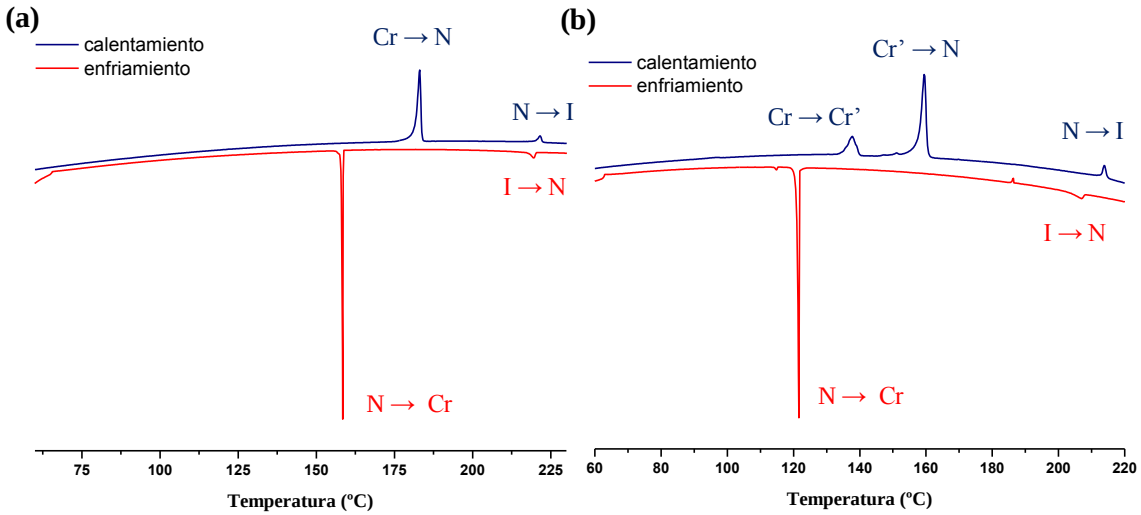


Figura 6.47 Termogramas DSC de los compuestos **IIIb-*10*** (**a**), **IIIc-*10*** (**b**).

Los termogramas de los compuestos en los que habían sido observadas mesofases SmC, además de las N, presentan picos adicionales de las transiciones entre las dos mesofases que se aprecian tanto en el calentamiento como en el enfriamiento (figura 6.48).

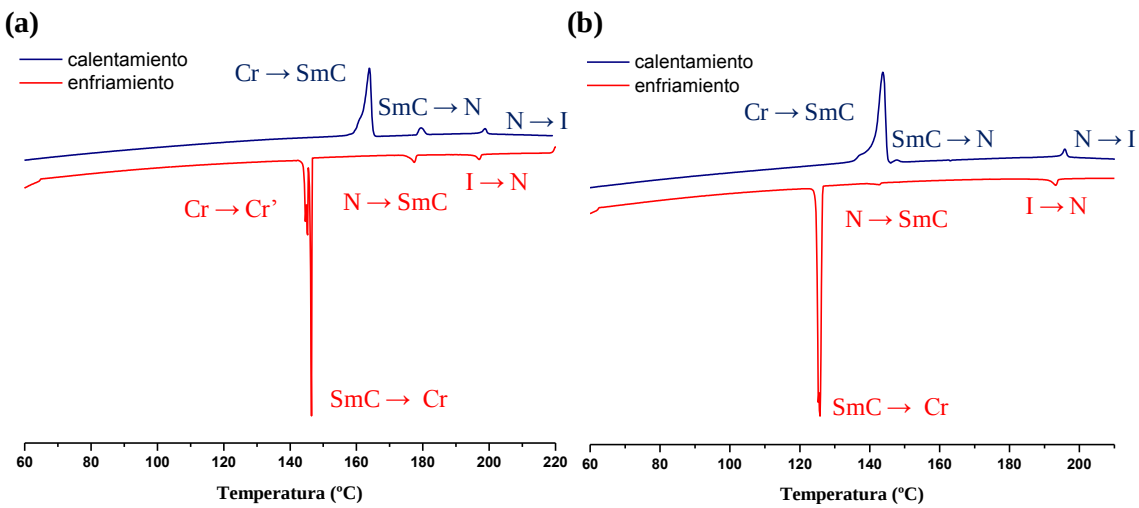


Figura 6.48 Termogramas DSC de los compuestos **IIIb-*16*** (**a**) y **IIIc-*14*** (**b**).

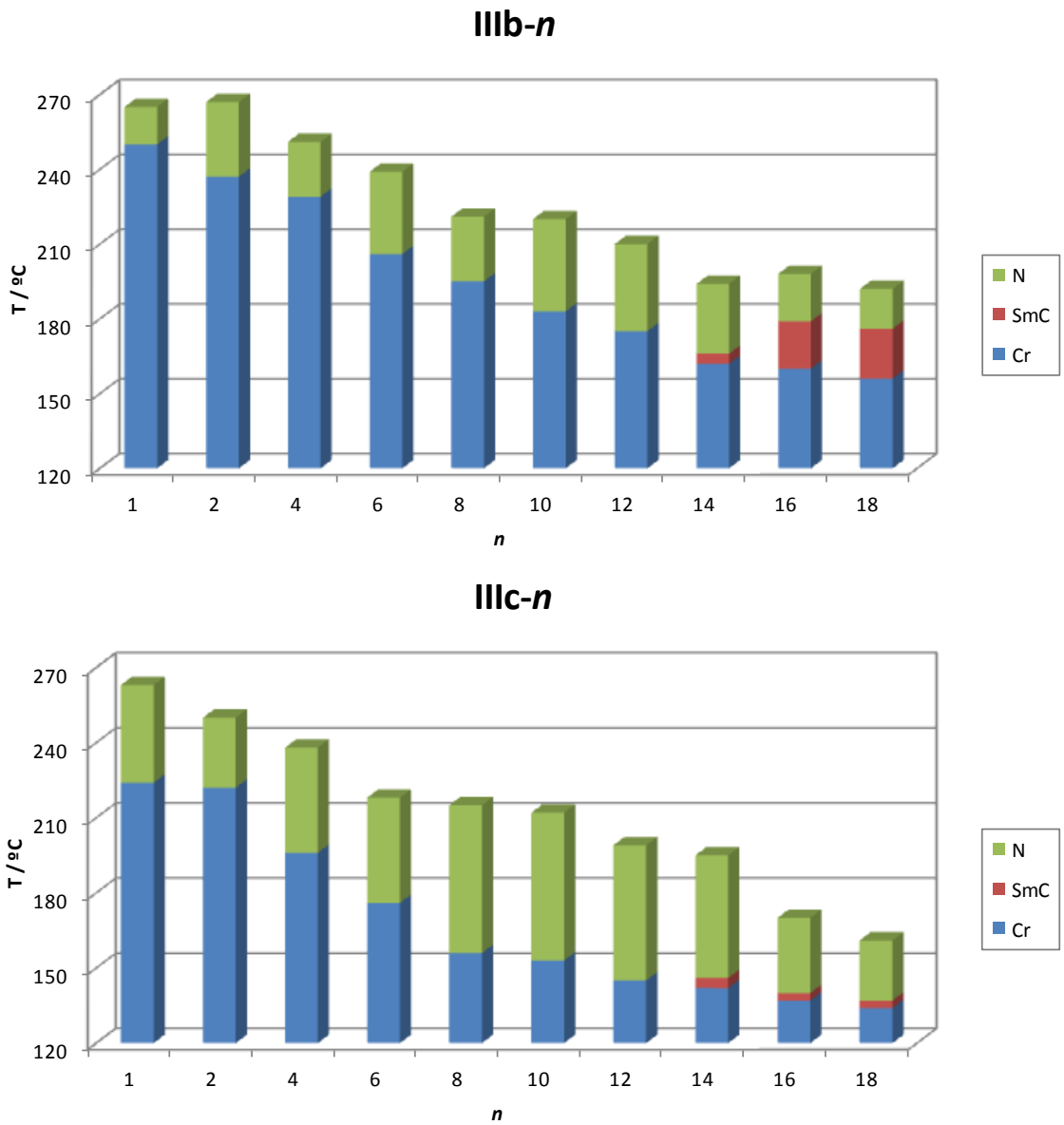


Figura 6.49 Intervalos de existencia de las fases de los compuestos **IIIb** y **IIIc** en el calentamiento.

Tabla 6.19 Transiciones de fase para los compuestos de tipo **IIIb** y **IIIc** determinadas por DSC y MOP.

Compuesto	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}	Compuesto	Transición[a]	T[b] /ºC	ΔH/kJ mol^{-1}
IIIb-*1*	Cr → N	250	31.1	**IIIc-*1***	Cr → N	224	28.7
	N → I	265	2.8		N → I	263	4.0
	I → N	257	−0.8		I → N	259	−1.1
	N → Cr	216	−14.3		N → Cr	215[c]	
IIIb-*2*	Cr → N	237	30.4	**IIIc-*2***	Cr → N	222	31.8
	N → I	267	4.1		N → I	250	4.6
	I → N	261	−1.7		I → N	245[c]	
	N → Cr	220	−11.6		N → Cr	196[c]	
IIIb-*4*	Cr → N	229	28.3	**IIIc-*4***	Cr → N	196	27.3
	N → I	251	5.4		N → I	238	3.5
	I → N	247	−2.2		I → N	243[c]	
	N → Cr	199	−25.1		N → Cr	142	−20.7
IIIb-*6*	Cr → N	206	24.5	**IIIc-*6***	Cr' → N	176	19.9
	N → I	239	2.3		N → I	218	1.7
	I → N	236	−1.7		I → N	195	−0.3
	N → Cr	185	−23.5		N → Cr	146	−9.4
IIIb-*8*	Cr → N	195	26.7	**IIIc-*8***	Cr → N	156	19.8
	N → I	221	1.5		N → I	215	1.6
	I → N	215	−0.6		I → N	197	−0.5
	N → Cr	174	−26.9		N → Cr	127	−20.3
IIIb-*10*	Cr → N	183	31.9	**IIIc-*10***	Cr' → N	153	23.3
	N → I	220	2.0		N → I	212	1.9
	I → N	219	−2.2		I → N	207	−1.4
	N → Cr	158	−31.4		N → Cr	122	−22.9
IIIb-*12*	Cr → N	175	29.0	**IIIc-*12***	Cr → N	145	32.0
	N → I	210	1.4		N → I	199	1.2
	I → N	209	−1.4		I → N	195	−0.7
	N → Cr	167	−29.6		N → Cr	125	−36.2
IIIb-*14*	Cr → SmC	162	27.4[d]	**IIIc-*14***	Cr → SmC	142	41.1
	SmC → N	166			SmC → N	146	0.6
	N → I	194	1.3		N → I	195	1.1
	I → N	193	−1.0		I → N	194	−1.3
	N → SmC	165	−0.8		N → SmC	143	−0.2
	SmC → Cr	156	−17.7		SmC → Cr	126	−44.5
IIIb-*16*	Cr → SmC	160	39.1	**IIIc-*16***	Cr → SmC	137	40.9[d]
	SmC → N	179	2.6		SmC → N	140[c]	
	N → I	198	1.1		N → I	170	0.5
	I → N	197	−1.1		I → N	169	−0.5
	N → SmC	177	−2.4		N → SmC	133	−0.2
	SmC → Cr	146	−26.2		SmC → Cr	113	−40.4
IIIb-*18*	Cr → SmC	156	33.7	**IIIc-*18***	Cr → SmC	134	36.7
	SmC → N	166	0.8		SmC → N	137[c]	
	N → I	182	1.0		N → I	161[c]	
	I → N	181	−0.7		I → N	156[c]	
	N → SmC	168	−0.4		N → SmC	130[c]	
	SmC → Cr	144	−45.3		SmC → Cr	109	−33.7

[a] Cr = fase sólida, SmC = mesofase esméctica C , N = mesofase nemática, I = líquido isotrópico. [b] Temperatura del onset DSC. [c] Detectada por MOP. [d] Procesos solapados. [e] Cr→Cr' en el enfriamiento a 145 ºC (-12.4 kJ mol^{-1}). [f] Cr→Cr' en el calentamiento a 131 ºC (4.0 kJ mol^{-1}) y en el enfriamiento a 114 ºC (-5.1 kJ mol^{-1}). [g] Cr→Cr' en el calentamiento a 137 ºC (7.6 kJ mol^{-1}).

Para la discusión de los resultados, y a efectos comparativos, se han incorporado también los datos correspondientes al mesomorfismo de los ácidos de tipo 4-(4'-alquiloxifenilazo)benzoico (*n* = 4, 6, 8, 10, 12) carentes de sustitución lateral (**IIIa**) descritos previamente[18,19] (tabla 6.20).

En la descriptiva del comportamiento líquido-cristalino de los derivados de tipo ácido carentes de sustituyentes laterales, descrito en la literatura, se menciona que éstos presentaron un rico polimorfismo líquido-cristalino relacionado con la presencia de diferentes mesofases esmécticas previas a una nemática. Sin embargo, nada se indica sobre la identificación de las mesofases, limitándose exclusivamente a presentar las temperaturas a las que ocurren.

Tabla 6.20 Temperaturas de transición de fase (ºC) de los derivados de tipo **IIIa-*n***.[a]

IIIa	Cr	→	Sm4	→	Sm3	→	Sm2	→	Sm1	→	N	→	I
4	•	207					•	234			•	286	•
6	•	198					•	228			•	272	•
8	•	157	•	212	•	220	•	224	•	240	•	263	•
10	•	147	•	185	•	220			•	247	•	255	•
12	•	145	•	171	•	216			•	248	•	249	•

[a] Referencias 18 y 19

A efectos de profundizar en este estudio y comparar con los resultados de los compuestos descritos en este trabajo, se ha preparado y estudiado de nuevo la especie **IIIa-*12***, previamente descrita. Los datos de su comportamiento térmico son coincidentes con el polimorfismo y con las temperaturas de transición de los reportados previamente.[18,19]

Durante el calentamiento tiene lugar la aparición de fases birrefringentes que exhiben brillo y cierta movilidad previamente a la observación de la mesofase nemática. En el enfriamiento a partir del líquido isotrópico, la mesofase nemática aparece durante un breve intervalo de temperatura seguida de la formación de una mesofase SmC caracterizada por la aparición de canales (figura 6.50a) que dan lugar a una textura *schlieren* (figura 6.50b).[26] Dicha textura, a medida que continúa el enfriamiento, evoluciona a una cónico focal rota (figura 6.50c) y a su vez ésta a una de tipo mosaico (figura 6.50d), ambas de muy baja movilidad, por lo que se asocian a mesofases esmécticas ordenadas.

No obstante, aunque se requerirían nuevos estudios para asegurar estas asignaciones, los datos ahora aportados parecen indicar que la mesofase no identificada nombrada como Sm1 en los trabajos previos se establece ahora claramente como una mesofase SmC.

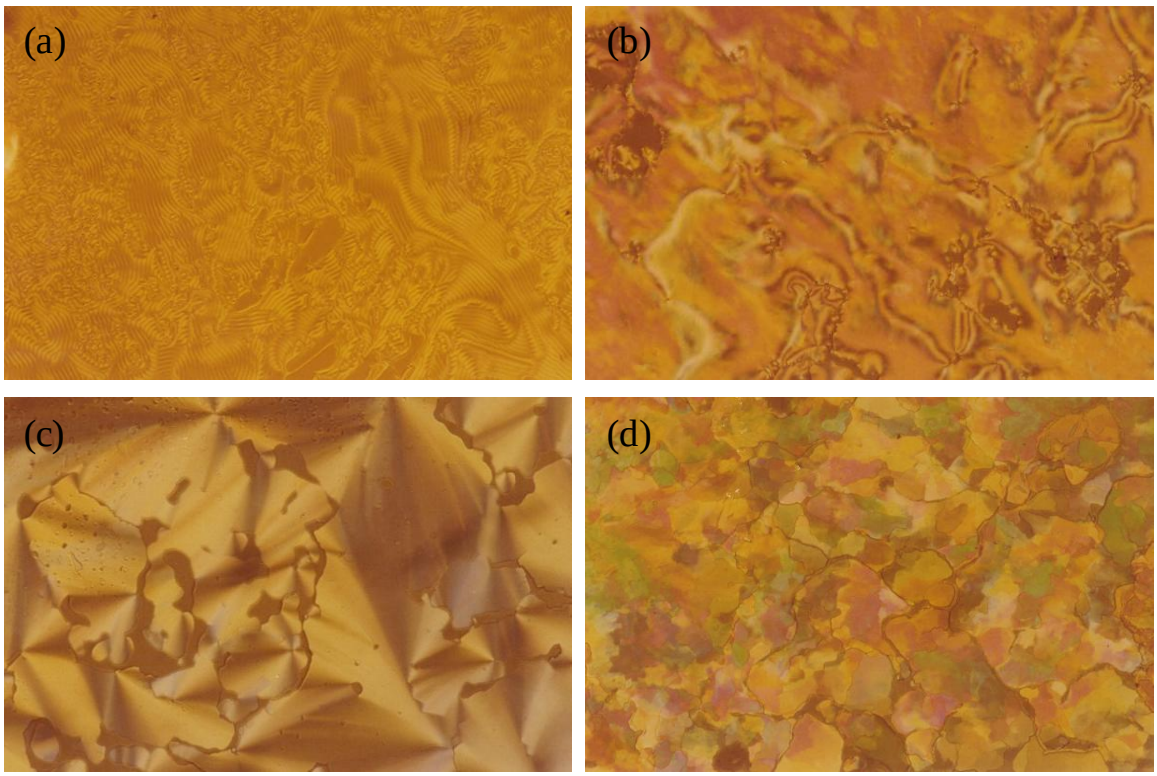


Figura 6.50 Micrografías de **IIIa-*12*** en el enfriamiento a 245 ºC (**a**), 227 ºC (**b**), 201 ºC (**c**) y 147 ºC (**d**).

Estudio comparativo

La estabilidad de la mesofase de un compuesto líquido-cristalino depende principalmente de las interacciones intermoleculares de carácter atractivo.[16] En relación con éstas, el papel de la polaridad molecular es notable, y a su vez, la naturaleza de los sustituyentes del compuesto puede ser determinante.[31] Puesto que, en general, las mesofases aumentan su estabilidad por el incremento de la polarización y la polarizabilidad molecular, es de esperar que la inclusión de grupos electrodonantes o electroaceptores juegue a favor de mejorar las propiedades mesomórficas.[15,16]

No obstante, como ya se ha visto en el apartado anterior, en los derivados de tipo acetofenona y benzoato de etilo lateralmente sustituidos, este efecto no contribuyó a la mejora del mesomofismo, por lo que otros elementos como el debilitamiento de las fuerzas cohesivas intermoleculares debida a la inclusión de grupos voluminosos que modifiquen la relación anisométrica de los mesógenos podrían conducir a inestabilizar las mesofases e incluso a la ausencia de mesomorfismo.

Además, hay que tener en cuenta que las fuerzas intermoleculares cohesivas son importantes en el tipo de mesofase de un compuesto mesogénico.[32] Así, si se disminuyen éstas, se tenderá a lograr cristales líquidos con mesofases más desordenadas, y por consiguiente, potencialmente con mayor aplicabilidad tecnológica.

Bajo estas consideraciones, y a partir de los resultados del estudio térmico de las especies de tipo ácido benzoico (**III**) se pueden destacar algunos hechos relativos al mesomorfismo de los derivados lateralmente sustituidos con respecto al observado en los análogos no sustituidos.

– Las temperaturas de fusión de los compuestos sustituidos lateralmente son menores que las de los análogos no sustituidos, independientemente de la naturaleza del grupo incorporado lateralmente. De acuerdo con ello, se sugiere la existencia de una menor cohesión intermolecular entre las zonas aromáticas debida a la presencia de grupos voluminosos, lo que conlleva a desestabilizar la fase sólida. Las estructuras cristalinas de algunos derivados que se describen en el siguiente apartado apoyan esta hipótesis.

– También se destaca el hecho de que la inclusión de grupos laterales conlleva a una disminución del intervalo de existencia del mesomorfismo global (independientemente del número y tipo de fases que existan en las diferentes especies) lo que se puede explicar también en base a la disminución de las interacciones cohesivas causado por la presencia de los grupos laterales, que provocan un ensanchamiento molecular, alejando unas moléculas de otras.

– Este factor, así mismo, favorece el carácter nematogénico en los compuestos **IIIb** y **IIIc**, lo que se pone de manifiesto al observar que para éstos, el intervalo de existencia de la mesofase N es más amplio que en sus análogos **IIIa**. En los últimos, existen numerosas mesofases esmécticas previas a la nemática, disminuyendo la estabilidad de ésta hasta incluso desaparecer al aumentar la longitud de la cadena alquílica (tabla 6.21). Por tanto, se establece que los grupos laterales conducen, en general, a una mayor estabilización de las mesofases desordenadas.

Tabla 6.21 Intervalo de existencia de la fase N (ºC) en los compuestos de tipo **III**.

Compuesto		1	2	4	6	8	10	12	14	16	18
IIIa-*n* [a]	**H**			52	44	23	8	1			
IIIb-*n*	**Cl**	15	30	22	33	26	37	35	28	19	16
IIIc-*n*	**CH_3**	39	28	42	42	59	59	54	49	30	24

[a] Referencias 18 y 19

Se destaca también que, en **IIIb** y **IIIc**, únicamente en los derivados portadores de cadenas extremadamente largas se muestran además de las mesofases N, mesofases SmC, lo que se puede atribuir al aumento de las fuerzas de Van der Waals. No obstante, en estos casos se logra estabilizar la mesofase N incluso con un mayor intervalo de existencia que la SmC, lo que es especialmente visible para los

compuestos que contienen el grupo metilo (**IIIc**), como se recoge en la tabla 6.22. En éstos últimos, la baja estabilidad de la mesofase esméctica se puede relacionar con la dificultad causada por la rotación del grupo metilo para adecuar las moléculas en capas paralelas.

Tabla 6.22 Intervalo de existencia de la fase SmC (ºC) en los compuestos de tipo **III**.

Compuesto		14	16	18
IIIb-*n*	**Cl**	4	19	20
IIIc-*n*	**CH_3**	4	3	3

– En lo que concierne a la influencia de la naturaleza del sustituyente lateral, cloro (**IIIb**) o metilo (**IIIc**), se puede determinar que en ambos casos, se obtienen efectos similares. Es decir, independientemente del carácter electrodonante o electroaceptor, las temperaturas de fusión se rebajan y los intervalos de existencia de la fase nemática se expanden con respecto a los de los compuestos de la serie **IIIa**, aunque es interesante observar que los compuestos de la serie **IIIc** presentan propiedades optimizadas como cristales líquidos.

Para explicar este resultado se puede atender a que el carácter dipolar viene marcado principalmente por la interacción mesomérica entre el grupo electrodonante alquiloxi en uno de los extremos y el grupo electroatractor carboxilo en el otro (figura 6.51). Sin embargo, la presencia de un nuevo grupo electrodonante en el mismo anillo aromático que el grupo alquiloxi debería incrementar la polarización en la serie **IIIc** en comparación con la de los compuestos **IIIb**, portadores del sustituyente electroatractor. Es decir, los compuestos con el grupo metilo presentan una mayor polarización debido a que poseen dos grupos electrodonantes en el lado opuesto al electroaceptor carboxilo, mientras que en los cloroderivados los dos grupos de naturaleza opuesta conllevan al resultado contrario.

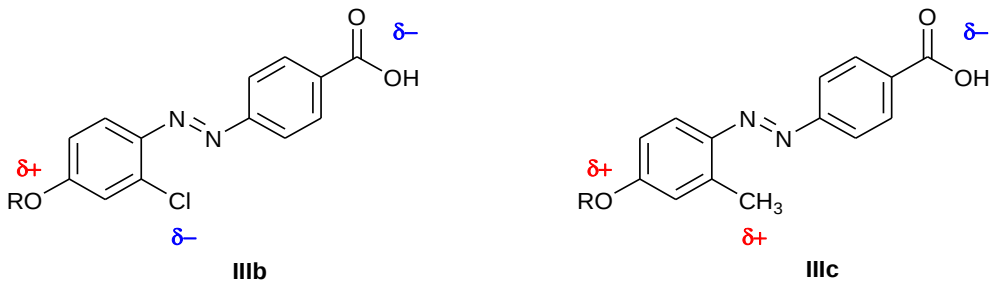


Figura 6.51 Carácter dipolar de los derivados **IIIb** y **IIIc**.

– En cuanto a considerar las variaciones producidas por efecto de la longitud de las cadenas flexibles, hay que tener en cuenta que ya ha sido establecido que los grupos alquiloxi inducen una polaridad semejante, independientemente de la longitud de la cadena alifática, y al mismo tiempo no afectan significativamente a las interacciones conjugativas del resto de la molécula.[33] El descenso de las temperaturas de transición de fase, por tanto, se atribuye al incremento de la movilidad molecular producido por el aumento de la longitud de la cadena, que conlleva menores temperaturas de *clearing*, y al empaquetamiento cristalino menos efectivo en el sólido, el cual da lugar a la disminución de las temperaturas de fusión.

Estudio por difracción de rayos X a temperatura variable y ángulos bajos

La naturaleza de las mesofases de los derivados de tipo ácido benzoico observadas por MOP ha sido confirmada mediante estudios de difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable. En particular, se han seleccionado los compuestos **IIIb-*16*** y **IIIc-*16*** como ejemplos representativos, ya que ambos exhiben mesofases N y SmC.

La figura 6.52 recoge los difractogramas correspondientes a los dos compuestos estudiados a la temperatura de existencia de las mesofases SmC y N en el calentamiento.

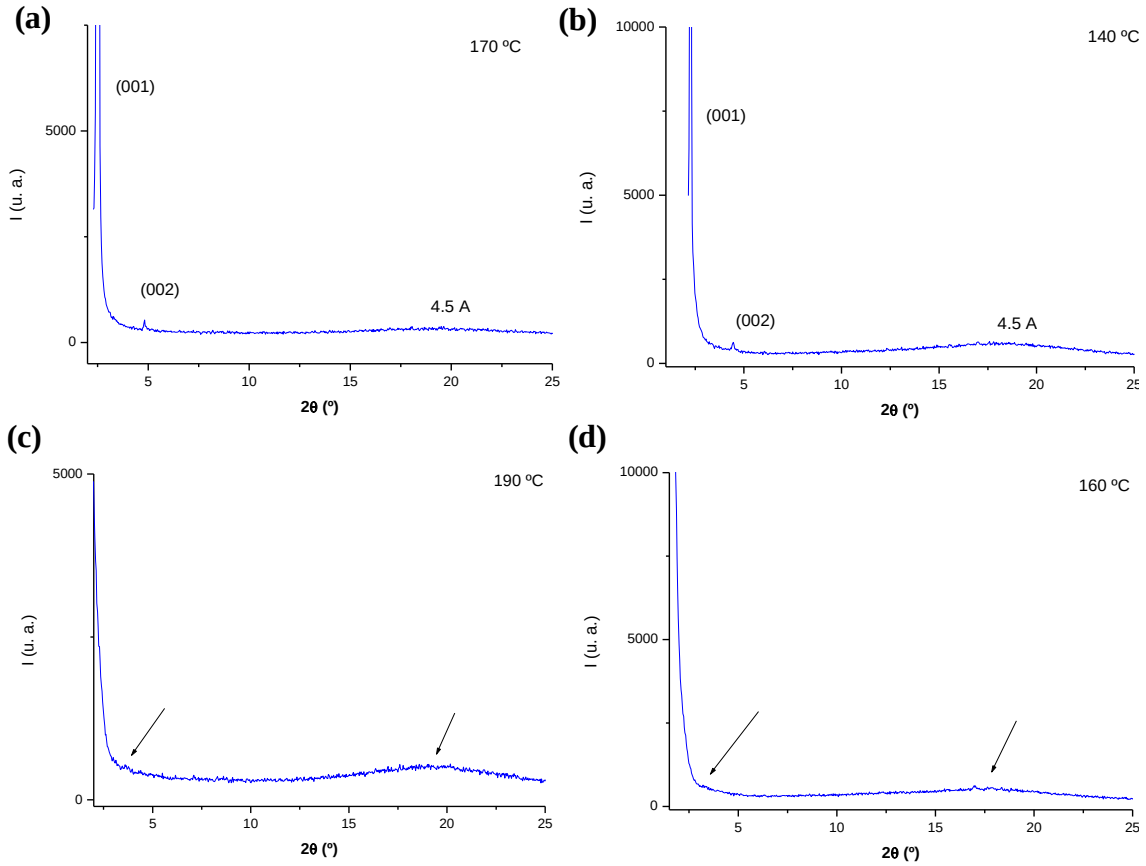


Figura 6.52 Difractogramas en el calentamiento de las especies **IIIb-*16*** a 170 ºC (**a**) y 190 ºC (**c**) y **IIIc-*16*** a 140 ºC (**b**) y 160 ºC (**d**).

Los resultados se recopilan en la tabla 6.23. Al igual que en el caso de los derivados de tipo acetofenona (**Ia**) y benzoato de etilo (**IIa**) se aportan los parámetros de red calculados para las mesofases lamelares.[27]

Tabla 6.23 Estudio por difracción de Rayos X para los compuestos **IIIb-*16*** y **IIIc-*16*.**

Compuesto	Fase	T (ºC)		2θ (º)	*d* obs[a] (Å)	*d* calc[a] (Å)	[*hkl*][b]	Parámetros[c]
IIIb-*16*	SmC	170	Calentamiento	2.4	35.9	35.9	001	*l* = 36.2 Å
				4.8	18.3	18.0	002	
				19.5	4.5	–	–	
	N	190	Calentamiento	3.8	23.2	–	–	
				19.5	4.5	–	–	
	N	185	Enfriamiento	4.0	22.1	–	–	
				20.0	4.4	–	–	
	SmC	165	Enfriamiento	2.5	35.2	35.2	001	*l* = 35.9 Å
				4.8	18.3	17.6	002	
				19.5	4.5	–	–	
IIIc-*16*	SmC	140	Calentamiento	2.2	39.0	39.0	001	*l* = 39.4 Å
				4.4	19.9	19.5	002	
				18.5	4.8	–	–	
	N	160	Calentamiento	4.0	22.1	–	–	
				18.5	4.8	–	–	
	N	150	Enfriamiento	4.0	22.1	–	–	
				18.5	4.8	–	–	
	SmC	120	Enfriamiento	2.3	38.5	38.5	001	*l* = 39.0 Å
				4.5	19.7	19.3	002	
				18.5	4.8	–	–	

[a] d_{obs} y d_{calc} son los espaciados medidos y calculados. [b] [*hkl*], índices de Miller de las reflexiones.
[c] Para las fases lamelares: periodicidad lamelar $l = (\sum l d_{00l})/N_{00l}$, donde N_{00l} es el número de reflexiones 00*l*.

En ambos casos, en los difractogramas a las temperaturas en las que existen las mesofases SmC se observa, a ángulos bajos, un pico agudo junto con un pico de menor intensidad a un ratio 1 : 1/2, asignados a las reflexiones (001) y (002), respectivamente, de acuerdo con la naturaleza lamelar de la mesofase. Adicionalmente, a ángulos medios aparece el halo característico del movimiento fluido de las cadenas alquílicas.

Los difractogramas de las dos especies a temperaturas en las que ha sido probada la existencia de las mesofases N son también semejantes. En ellos se muestran dos halos amplios en la zona de ángulos bajos y medios, asignados a la distancia intermolecular en el orden nemático y al movimiento fluido de las cadenas, respectivamente.

Cabe destacar que, de acuerdo con el comportamiento enantiotrópico de los ácidos carboxílicos, los difractogramas registrados en el ciclo de enfriamiento muestran patrones semejantes a los obtenidos en el calentamiento.

Al analizar las variaciones de los parámetros de red con el aumento de la temperatura, se aprecia que el espaciado interlaminar se incrementa ligeramente, lo que sugiere que la interpenetración de las cadenas entre las capas se reduce con la temperatura. Este hecho podría explicar el estrecho intervalo de existencia de la mesofase SmC y la subsecuente estabilización de la mesofase N para los derivados de cadena larga, como ya se ha mencionado.

Por otra parte, es notorio que el espaciado interlaminar de la mesofase esméctica es diferente para los dos compuestos, **IIIb-*16*** y **IIIc-*16***, mostrando un valor de distancia interlaminar superior el que contiene el grupo lateral metilo (*l* aprox. 39 Å) que el cloroderivado análogo (*l* aprox. 36 Å). Al considerar la estructura de la mesofase SmC, y asumiendo que ambas especies mantienen en la mesofase la misma estructura dimérica de los compuestos homólogos, determinada en la estructura cristalina de análogos representativos, que se describe posteriormente, se puede explicar este hecho mediante dos hipótesis.

La primera opción se relaciona con el ángulo *tilt*, o ángulo de desviación de las moléculas respecto a la normal al vector director de las capas en la mesofase esméctica, por lo que, a igual longitud molecular, un mayor espaciado se corresponde con un menor ángulo *tilt* en la mesofase, como ocurriría en el compuesto **IIIc-*16*** (figura 6.53).

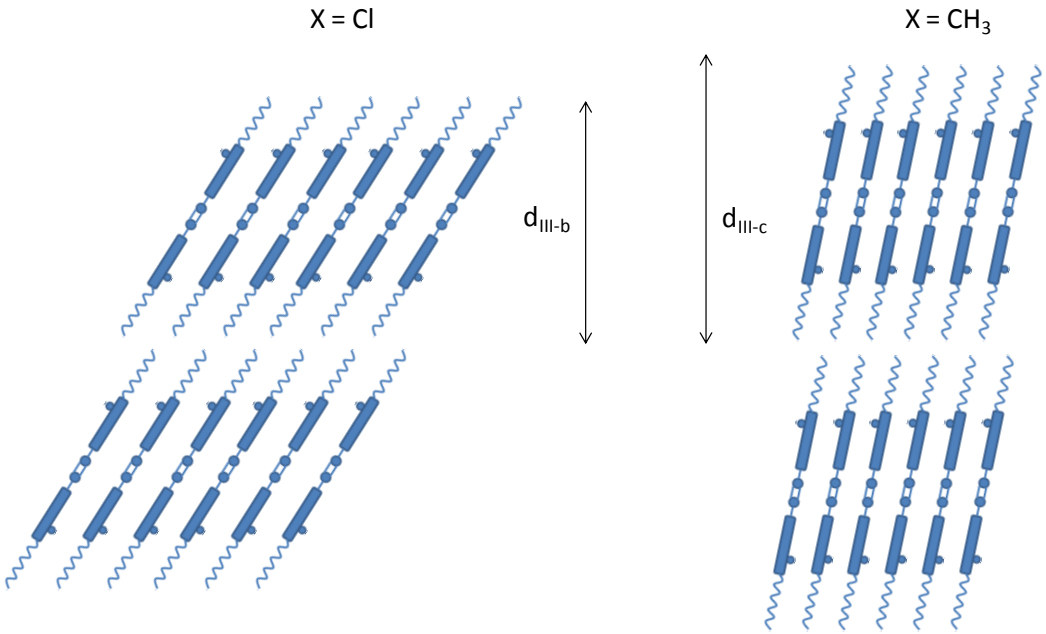


Figura 6.53 Representación esquemática de la posible estructura de la mesofase SmC de los compuestos **IIIb-*16*** y **IIIc-*16*** considerando que el ángulo *tilt* es diferente en cada especie.

No obstante, teniendo en cuenta que no hay diferencias significativas entre los tamaños de los sustituyentes metilo y cloro, parece poco plausible que las mesofases SmC de las dos especies presentaran distinto ángulo *tilt*, por lo que los diferentes espaciados podrían ser originados también por un distinto grado de interpenetración de las cadenas. Así, el menor espaciado del cloroderivado **IIIb-*16*** sugiere una mayor interpenetración de las cadenas alquílicas entre las moléculas de las capas vecinas (figura 6.54).

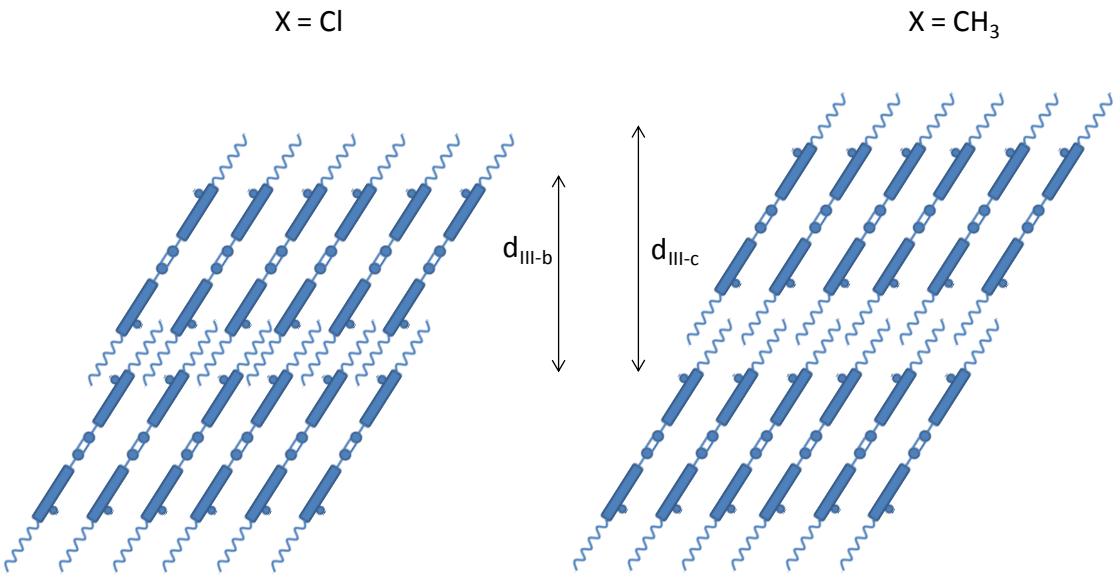


Figura 6.54 Representación esquemática de la posible estructura de la mesofase SmC de los compuestos **IIIb-*16*** y **IIIc-*16*** considerando que el ángulo *tilt* se mantiene constante en ambas.

Esta última explicación se encuentra en acuerdo con los resultados del estudio térmico, según los cuales el mayor intervalo de estabilidad de la mesofase SmC corresponde a la especie portadora de grupos cloro, en la que una mayor interpenetración alquílica implicaría el incremento de las fuerzas de van der Waals, lo que contribuiría a estabilizar la mesofase.

6.3.3 Estructuras cristalinas de los compuestos IIIa-*4* y IIIc-10 (224)

Se obtuvieron cristales de calidad adecuada para su análisis por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **IIIa-*4*** y **IIIc-*10*** por evaporación lenta de sus disoluciones en tetrahidrofurano y 1,2-dimetoxietano, respectivamente. Sus estructuras cristalinas son semejantes y se describen a continuación.

Ácido 4-(4'-butiloxifenilazo)benzoico, IIIa-*4*

La estructura molecular del compuesto **IIIa-*4*** se exhibe en la figura 6.55 y la tabla 6.24 recopila las distancias y ángulos de enlace más significativos. El compuesto cristaliza en el sistema triclínico, grupo espacial P(-1), con dos moléculas por celda unidad.

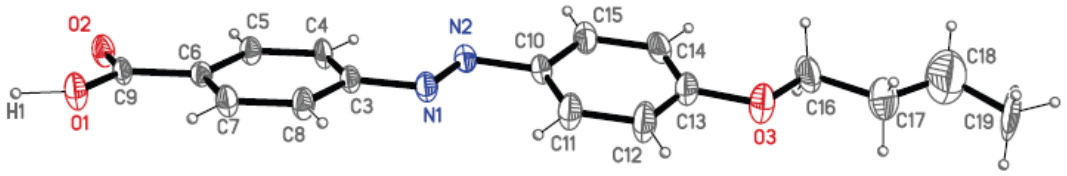


Figura 6.55 Representación ORTEP de **IIIa-*4*** al 20 % de probabilidad.

Tabla 6.24 Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (º) del compuesto ácido 4-(4'-butiloxifenilazo)benzoico.

N1 – N2	1.241(6)	C10 – C11	1.372(9)
N1 – C3	1.432(7)	C10 – C15	1.367(8)
N2 – C10	1.450(7)	C11 – C12	1.371(9)
C3 – C4	1.383(8)	C12 – C13	1.34(2)
C3 – C8	1.367(7)	C13 – C14	1.37(2)
C4 – C5	1.387(7)	C14– C15	1.420(9)
C5 – C6	1.391(7)	C9 – O1	1.277(6)
C6 – C7	1.371(7)	C9 – O2	1.253(6)
C7 – C8	1.384(7)	C13 – O3	1.413(8)
N1 – N2 – C10	113.0(5)	O1 – C9 – O2	123.4(5)
N2 – N1 – C3	114.4(5)	C13– O3 – C16	121.2(7)

Al igual que en todos los compuestos estudiados en este capítulo, las distancias de enlace de los grupos azo y aromáticos están dentro del rango esperado.[28] De nuevo, la configuración en torno al grupo azo es *trans* (ángulo de torsión C3 – N1 – N2 – C10: 177.7(5)º). El anillo fenilo que contiene el grupo carboxilato se desvía ligeramente respecto al plano que contiene al grupo azo, mientras que el otro se sitúa prácticamente coplanar (ángulos diedros de 9.4(1)º y 4.1(1)º, respectivamente), de tal forma que ambos se encuentran girados 13.5(1)º entre sí. Por otra parte, la cadena sustituyente se encuentra en el plano del anillo que la contiene (ángulo formado entre la línea O3 – C19 y la normal al plano del anillo fenilo de 88.8(2)º), y el grupo carboxilato también es coplanar al anillo

bencénico donde está enlazado (ángulo diedro de 3.1(2)º). Las distancias dentro de la cadena son características de enlaces sencillos (valor medio: d(C – C) = 1.51(2) Å).

Las moléculas se unen entre sí para formar entidades diméricas que, en este caso, se producen a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares que implican a los grupos carboxilato de dos moléculas vecinas (d(O1 ⋯ O2) = 2.637(5) Å; <(O1 – H1 ⋯ O2) = 177.3º; operación de simetría: –*x* + 3, –*y*, –*z*) (figura 6.56).

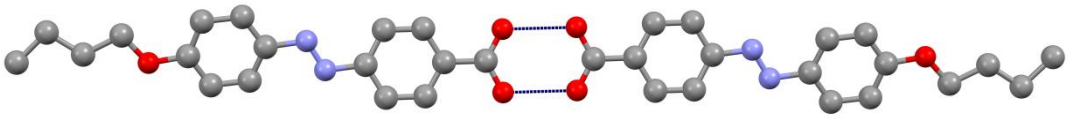


Figura 6.56. Dímeros de la especie **IIIa-*4*** con una disposición cabeza-cabeza

Los dímeros se unen de nuevo mediante interacciones no convencionales C – H ⋯ O entre un átomo de carbono de un grupo fenilo y el átomo de oxígeno del grupo carboxilato (d(C8 ⋯ O2) = 3.359(5) Å; <(C8 – H8 ⋯ O2) = 140.9º; operación de simetría: *x* – 1, *y*, *z*) para formar cadenas que se propagan a lo largo de la dirección *a* (figura 6.57).

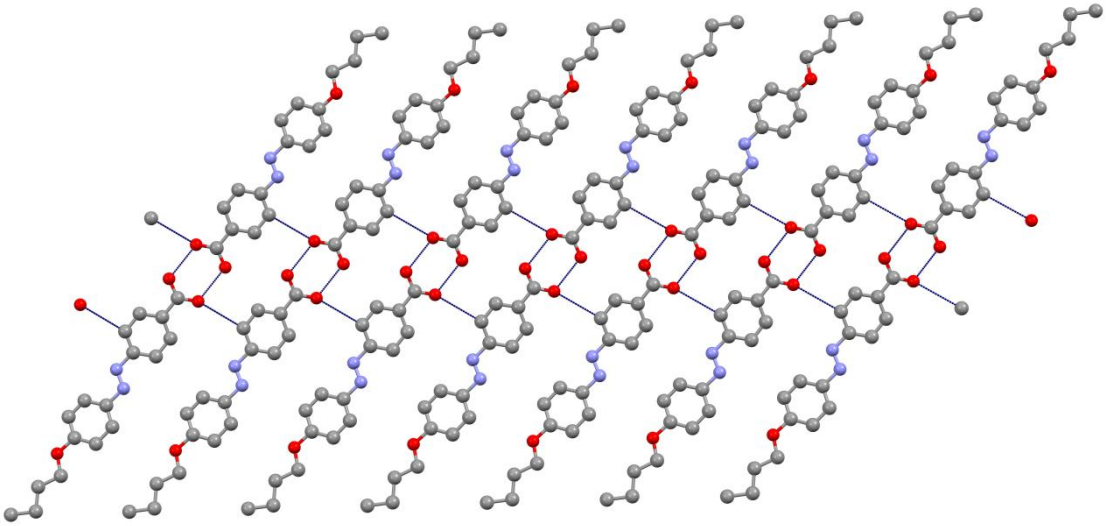


Figura 6.57 Cadenas de dímeros a lo largo del eje *a*.

Aunque no se observan otras interacciones significativas, a nivel de empaquetamiento cristalino se puede considerar que las cadenas de dímeros constituyen láminas que se disponen paralelas entre sí, y a su vez al plano (0 1 -3) (figura 6.58). Se destaca que no existen interacciones π interlaminares a pesar de la elevada planaridad de la estructura.

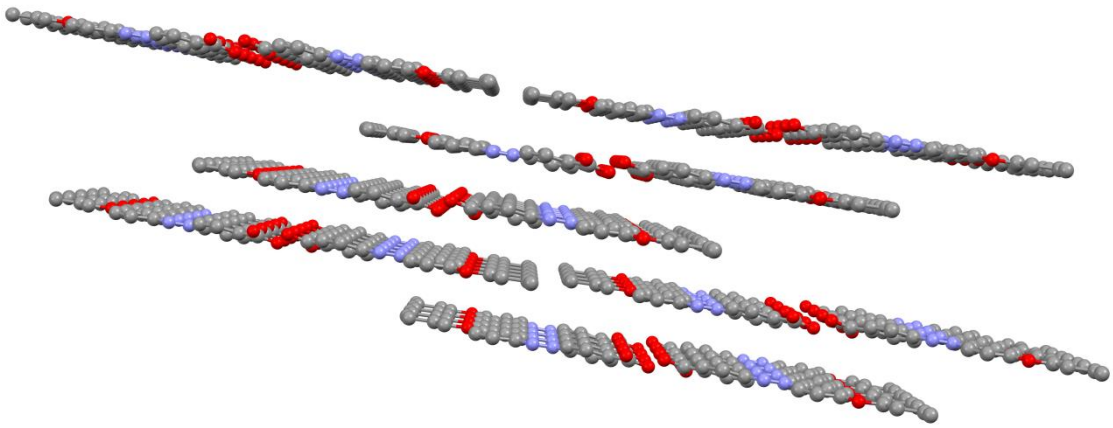


Figura 6.58 Empaquetamiento laminar paralelo al plano (0 1 -3).

Ácido 4-(2'-metil-4'deciloxifenilazo)benzoico, IIIc-*10* (224)

La estructura molecular del compuesto **IIIc-*10*** se muestra en la figura 6.59 y la tabla 6.25 recopila las distancias y ángulos de enlace más significativos. Al igual que el ácido carboxílico no sustituido lateralmente, **IIIa-*4***, el compuesto cristaliza en el sistema triclínico, grupo espacial P(-1), con dos moléculas por celda unidad.

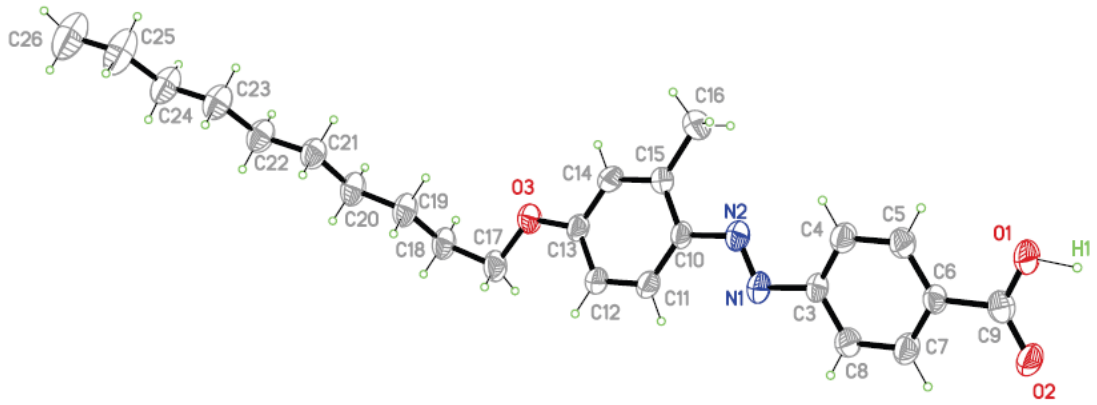


Figura 6.59 Representación ORTEP de **IIIc-*10*** al 40 % de probabilidad.

Las características moleculares son prácticamente idénticas a las del compuesto anterior. De este modo, mencionar la configuración *trans* en torno al enlace –N=N– (ángulo de torsión C3 – N1 – N2 – C10: 179.7(2)º), con los anillos fenilo girados respecto al plano del grupo azo (ángulos diedros de 12.0(1)º y 11.3(1)º, respectivamente), y 23.3(1)º entre sí. El grupo carboxilato es coplanar al anillo bencénico donde se enlaza (ángulo diedro de 0.4(2)º) y, como en el resto de compuestos, las distancias y ángulos dentro de la cadena son característicos de enlaces sencillos (valor medio: d(C – C) = 1.51(1) Å; < (C – C – C) = 115.1(3)º).

Sin embargo, como hecho particular diferente al del resto de estructuras resueltas, indicar que la cadena sustituyente se desvía del plano del anillo bencénico que la contiene (ángulo formado entre la línea O3 – C26 y la normal al plano del anillo fenilo de 55.5(1)º).

Tabla 6.25 Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (º) del compuesto ácido 4-(2'-metil-4'-deciloxifenilazo)benzoico.

N1 – N2	1.257(2)	C10 – C11	1.382(3)
N1 – C3	1.434(3)	C10 – C15	1.400(3)
N2 – C10	1.430(3)	C11 – C12	1.380(3)
C3 – C4	1.383(3)	C12 – C13	1.382(3)
C3 – C8	1.374(3)	C13 – C14	1.384(3)
C4 – C5	1.380(3)	C14– C15	1.385(3)
C5 – C6	1.381(3)	C9 – O1	1.281(3)
C6 – C7	1.371(3)	C9 – O2	1.253(3)
C7 – C8	1.390(3)	C13 – O3	1.4362(2)
N1 – N2 – C10	114.4(2)	O1 – C9 – O2	123.8(3)
N2 – N1 – C3	112.9(2)	C13– O3 – C17	118.0(2)

Debido a este hecho, también el empaquetamiento cristalino difiere del mostrado por el ácido carente de sustitución lateral. No obstante, al igual que en éste se observa la formación de dímeros que dan lugar a cadenas, tal como se indica a continuación.

Las entidades diméricas se establecen entre dos moléculas vecinas a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares que involucran a los grupos carboxilo (d(O1 ⋯ O2) = 2.637(2) Å; <(O1 – H1 ⋯ O2) = 171.1º; operación de simetría: $-x + 4$, $-y - 1$, $-z + 1$) (figura 6.60).

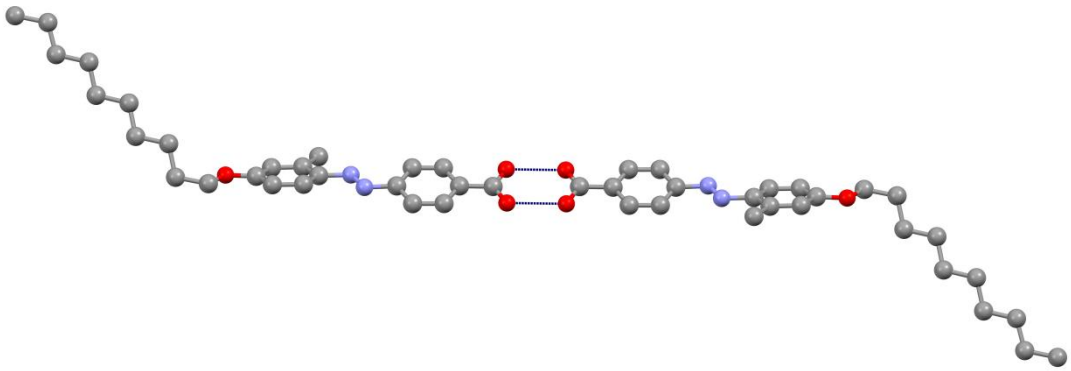


Figura 6.60 Dímeros de la especie **IIIc-*10*** con una disposición cabeza-cabeza.

Las cadenas se originan a través de interacciones débiles de tipo π ··· π entre un grupo carboxilo de un dímero con el carboxilo otra molécula del dímero vecino de aproximadamente 3.45 Å, y se definen a lo largo del eje *a* (figura 6.60).

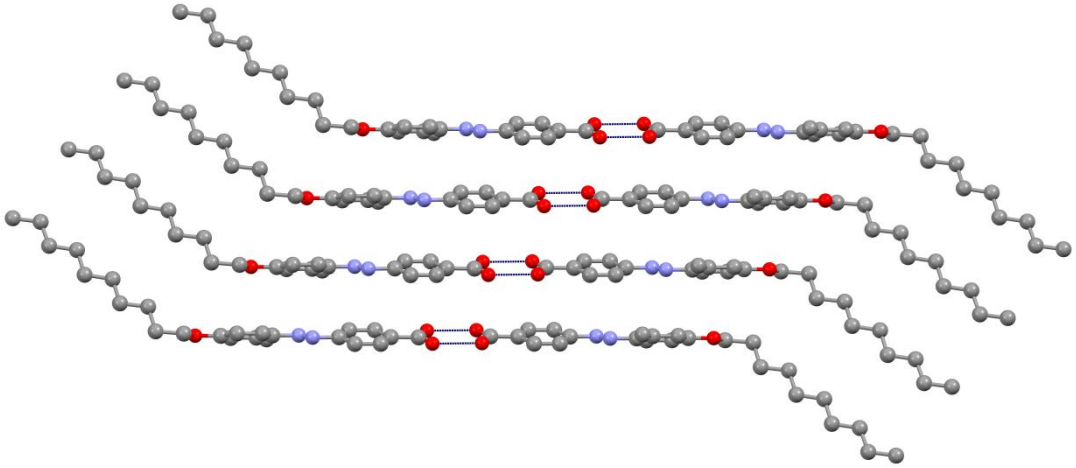


Figura 6.61 Cadenas de dímeros a lo largo del eje *a*.

Aunque no se observan nuevas interacciones en el empaquetamiento cristalino, éste muestra una alta interpenetración de las cadenas alquílicas de moléculas vecinas, lo cual se extiende a lo largo de toda la estructura (figura 6.62).

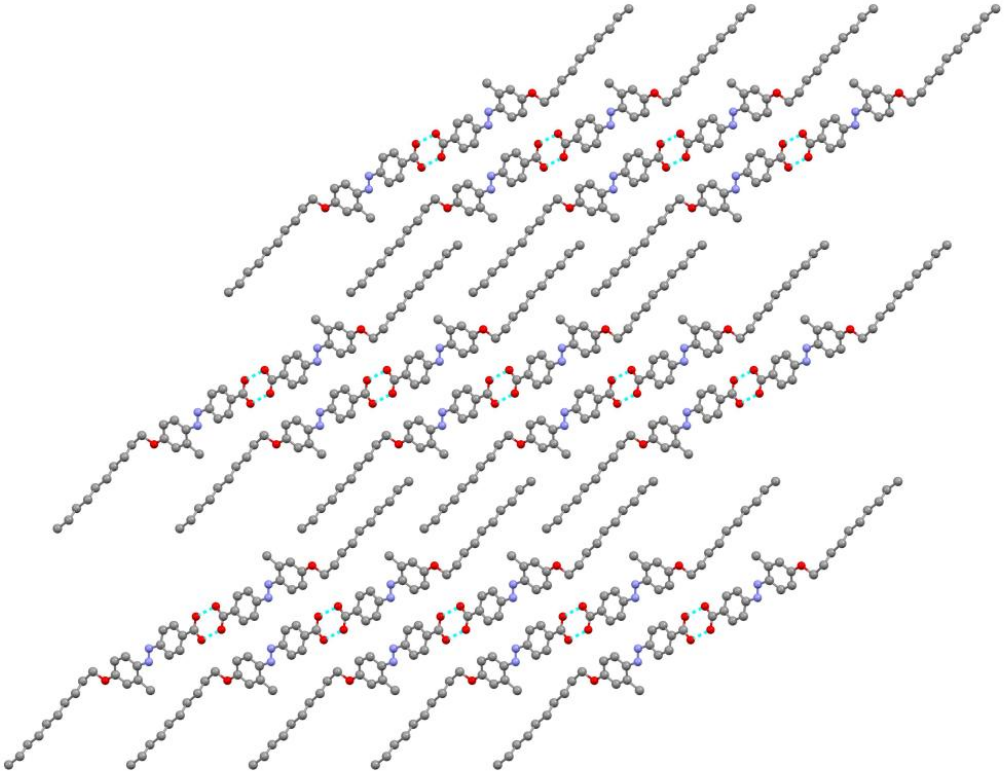


Figura 6.62 Empaquetamiento cristalino de **IIIc-*10*** que muestra un alto grado de interdigitación.

Relación estructura - propiedades

A partir de la resolución de las estructuras cristalinas de los ácidos carboxílicos **IIIa-*4*** y **IIIc-*10*** podemos determinar las principales características estructurales comunes en estos compuestos y relacionarlas con las de sus análogos de tipo **I** y **II** y, así mismo, conocida la estructura de las mesofases observadas en las especies de tipo ácido, es posible establecer una relación estructura - propiedades.

– En primer lugar, mencionar que los compuestos de tipo ácido muestran, al igual que las de sus análogos de tipo acetofenona y benzoato de etilo, una configuración *trans* en torno al grupo azo, poniendo de nuevo de manifiesto la mayor estabilidad de este isómero.

– Por otra parte, indicar la menor planaridad de las moléculas de tipo **III** relativa a la de las especies **I** y **II**, derivada de la mayor desviación de los grupos aromáticos respecto al plano azo así como a la desviación de la cadena alquílica respecto al *core* rígido en los compuestos sustituidos lateralmente.

– No obstante, el factor más relevante que permitiría explicar las mejores propiedades líquido-cristalinas de los compuestos de tipo **III** parece estar relacionado con la formación de entidades diméricas a través de interacciones de enlace de hidrógeno fuertes entre moléculas vecinas. Proponemos que esta interacción se mantiene en la mesofase, de forma que la relación anisométrica largo/ancho de las moléculas calamíticas se duplica frente a la de los homólogos de tipo acetofenona, **I**, y benzoato de etilo, **II**, siendo responsable, en todo caso, de la aparición de mesofases, independientemente de la presencia o ausencia de sustituyentes laterales.

– En **IIIa**, el empaquetamiento laminar y altamente plano mostrado en estado sólido (figura 6.63a) se relaciona con la existencia de mesofases esmécticas ordenadas, mientras que en **IIIb** y **IIIc**, la existencia de *cores* no planos (figura 6.63b) se puede asociar a la aparición de mesofases N y SmC, menos ordenadas, como así se ha establecido. El incremento de la longitud alquílica se relaciona con el aumento de las fuerzas de Van der Waals y así con la estabilización de las mesofases SmC en los derivados **IIIb** y **IIIc** portadores de las cadenas más extensas.

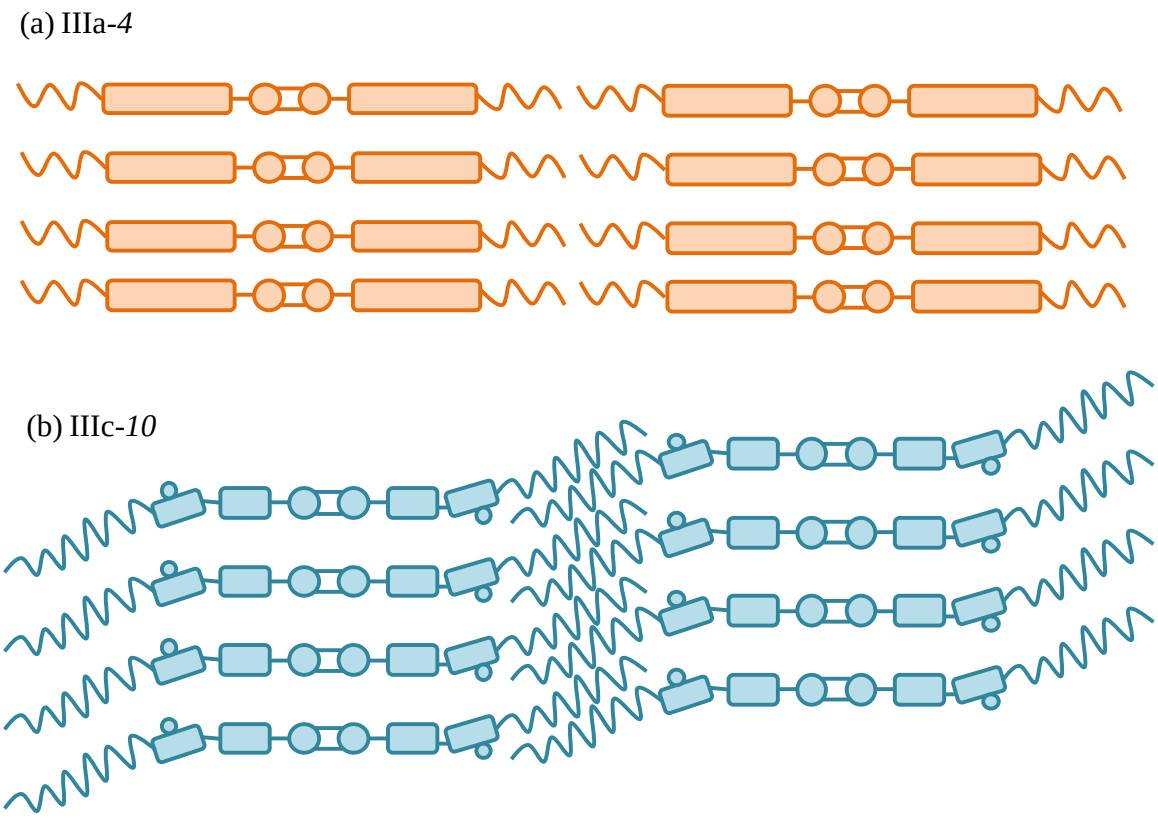


Figura 6.63 Representación esquemática del empaquetamiento cristalino en una capa para los compuestos **IIIa-*4*** (**a**) y **IIIc-*10*** (**b**).

6.4 Conclusiones

- Se han sintetizado y caracterizado tres series de compuestos **derivados del azobenceno**, establecidas en función del **sustituyente terminal** de tipo **cetona** (**I**), **éster** (**II**) y **ácido carboxílico** (**III**), y en todos los casos portadoras de grupos alquiloxi de cadena extensa. Adicionalmente, se ha considerado la introducción de **sustituyentes laterales** (Cl o CH_3) en el *core* rígido para evaluar su influencia en las propiedades cristal líquido de los materiales.

- Se ha determinado que existe de **isomería *cis*/*trans*** en torno al grupo azo, siendo la forma ***trans*** la más **estable**, y por tanto la más abundante. Así mismo, la posibilidad de inducir la **conversión al isómero** *cis* en disolución por **irradiación** bajo **luz UV** determina la potencial aplicabilidad de estos compuestos como **materiales fotocrómicos**.

- El estudio térmico revela que la introducción de los **sustituyentes laterales** Cl o CH_3 en los compuestos **I** y **II**, a pesar de incrementar la polarización molecular, **impide** la

consecución de **mesomorfismo**, contrariamente al comportamiento líquido-cristalino de los **derivados no sustituidos**, que **exhiben mesofases SmA y/o N**. En éstos, el incremento de la anchura molecular implica una dificultad para la organización supramolecular de las mesofases.

- Las estructuras cristalinas de especies de tipo **I** y **II** muestran **empaquetamientos laminares** que pueden ser relacionados con las **mesofases esmécticas**, sólo observadas en las **especies no sustituidas** mientras que las interacciones de carácter débil y la imposibilidad de interdigitación de las cadenas alquílicas son factores negativos para la consecución del comportamiento líquido-cristalino en los compuestos sustituidos lateralmente.

- Por el contrario, en los compuestos **III**, la **sustitución** en el esqueleto rígido ha conducido a una **mejora** de las **propiedades mesomórficas** con respecto a las de las especies no sustituidas, que muestran mesofases ordenadas, lo que se ha establecido en base al **descenso de las temperaturas de transición de fase** y la existencia de **mesofases SmC y N**, más desordenadas. El impedimento estérico ocasionado por los grupos laterales se compensa ahora con el **incremento de la relación anisométrica** molecular causado por la formación de **entidades diméricas** que se mantienen en la mesofase.

- Como conclusión global, destacar que hemos logrado la **modulación** del **comportamiento mesomórfico** de los derivados azomesogénicos mediante la variación de los sustituyentes terminales y laterales, de acuerdo con las modificaciones estructurales que imponen en los compuestos.

6.5 Referencias

1 T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 1231; G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 707; D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. Maclennan, N. A. Clark, E. Korblova, D. M. Walba, *Science*, 1997, **278**, 1924; J. Etxebarría, M. B. Ros, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2919.

2 R. Macdonald, F. Kentischer, P. Warnick, G. Heppke, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**, 4408; J. Ortega, J. A. Gallastegui, C. L. Folcia, J. Etxebarría, N. Gimeno, M. B. Ros, *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**, 83501.

3 V. Prasad, S.-W. Kang, S. Kumar, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 1259; E. Cavero, M. R. de la Fuente, E. Beltrán, P. Romero, J. L. Serrano, R. Giménez, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 6230.

4 H. Matsuzaki, Y Matsunaga, *Liq. Cryst.*, 1993, **14**, 105; V. Prasad, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**, 585.

5 V. Prasad, *Liq. Cryst.*, 2001, **28**, 145.

6 V. Prasad, S.-W. Kang, K. A. Suresh, L. Joshi, Q. Wang, S. Kumar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17224; C. L. Folcia, I. Alonso, J. Ortega, J. Etxebarría, I. C. Pintre, M. B. Ros, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 4617; I. C. Pintre, N. Gimeno, J. L. Serrano, M. B. Ros, I. Alonso, C. L. Folcia, J. Ortega, J. Etxebarría, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 2219; M. R. Luffor, G. Hedge, S. Kumar, C. Tschierske, V. G. Chigrinov, *Opt. Matter.*, 2009, **32**, 176.

7 N. G. Nagaveni, A. Roy, V. Prasad, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 8948.

8 S. Debnath, G. Mohiuddin, S. Turlapati, N. Begum, D. D. Sarkar, V. S. N. Rao, *Dyes Pigm.*, 2013, **99**, 447.

9 A. R. Abbasi, Z. Rezvani, K. Nejati, *Dyes Pigm.*, 2006, **70**, 71.

10 M. J. Baena, P. Espinet, C. L. Folcia, J. Ortega, J. Etxeberría, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 8904.

11 A. K. Prajapati, M. C. Varia, *Liq. Cryst.*, 2008, **35**, 1271.

12 L. Johnson, B. Ringstrand, P. Kaszynski, *Liq. Cryst.*, 2009, **36**, 179.

13 A. K Prajapati, H. M. Pandya, *Liq. Cryst.*, 2009, **36**, 371.

14 A. A. Salisu, M. Z. Ab.Rahman, S. Silong, M. R. Lutfor, M. B. Ahmad, *Asian J. Mater. Sciences*, 2009, **1**, 22.

15 M. M. Naoum, A. A. Fahmi, M. A. Alaasar, M. E. Abdel-Aziz, *Liq. Cryst.*, 2011, **38**, 391.

16 M. M. Naoum, S.Z. Mohammady, H.A. Ahmed, *Liq. Cryst.*, 2010, **37**, 1245.

17 B. C. Chauhan, A. A. Doshi, A. V. Doshi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2013, **570**, 84.

18 M. Sano, T. Kunitake, *Langmuir*, 1992, **8**, 320.

19 E. R. Cioanca, I. Carlescu, G. Lisa, D. Scutaru, *Anal. Univ. Bucarest*, 2010, **19**, 39.

20 R. Steinsträsser, L. Pohl, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1973, **12**, 617; J. A. Castellano, *RCA Rev.*, 1972, **33**, 296; G. Elliott, *Chem. Br.*, 1973, **9**, 213.

21 L. Pohl, R. Steinsträsser, Patente Alemana Núm. 2024269, 1971; Y. Yamazaki, Patente Japonesa Núm 48020787, 1973.

22 A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 4139; T. Mitsuoka, H. Sato, J. Yoshida, A. Yamagishi , Y. Einaga, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 3442; R. M. Tejedor, L. Oriol, J. L. Serrano, T. Sierra, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2899.

23 E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data.* 4th Ed. Springer. 2009.

24 H. Rau, *Photochemistry of Azobenzenes* in *Photochemistry and Photophysics* vol. II, J. K. Rabek (Ed.), CRC Press, Boca Ratón, Fla., 1990.

25 G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 1915.

26 I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Germany, 2003.

27 C. Cuerva, J. A. Campo, P. Ovejero, M. R. Torres, M. Cano, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 8849.

28 J. A. Campo, M. Cano, J. V. Heras, C. López-Garabito, E. Pinilla, M. R. Torres, G. Rojo, F. Agulló-López, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 899.

29 A. G. Serrette, C. K. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 2252.

30 H.-Y- Lee, K. Dói, H. Harada, O Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 7023.

31 M. M. Naoum, G. R. Saad, R. I. Nessim, H. Selger, T. A. Abdel Aziz, *Liq. Cryst.*, 1997, **23**, 789.

32 G. W. Gray, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, London, 1962, pág. 132; G. W. Gray in *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, G. R. Luckhurst, G. W. Gray (Eds.), Academic Press, London, 1979, caps. 1 & 2.

33 G. R. Saad, R. I. Nessim, *Liq. Cryst.*, 1999, **26**, 629.

7

CRISTALES LÍQUIDOS IÓNICOS BASADOS EN SALES DE PIRAZOLIO

En este capítulo se describe el estudio de nuevos materiales que se diseñan ahora desde la perspectiva de la búsqueda de la introducción de carácter iónico sobre especies líquido-cristalinas. En particular, éste consistió en la preparación, caracterización y determinación del mesomorfismo de sales basadas en cationes pirazolio portadores de sustituyentes alquiloxifenilo de cadena extensa y diversos aniones. Se establece que la naturaleza del contraión es el factor determinante para la modulación de las propiedades de los nuevos materiales. El estudio térmico de las especies indicó su naturaleza mesomórfica, exhibiendo mesofases SmA aquéllas que contienen aniones Cl^-, BF_4^-, SbF_6^- o ReO_4^-. Por el contrario, los aniones voluminosos $CF_3SO_3^-$ y PTS constituyeron un impedimento para lograr mesomorfismo. La resolución de las estructuras cristalinas de ejemplos representativos sugiere una relación entre la disposición molecular en el sólido y las propiedades estructurales de las mesofases.

7.1 Introducción, antecedentes y objetivos

En el contexto de los materiales bifuncionales con comportamiento mesomórfico, una de las clases de mesógenos de mayor interés es la correspondiente a los cristales líquidos iónicos. El notable crecimiento que la investigación de este tipo de compuestos ha experimentado en los últimos años es debido a la amplia variabilidad en su diseño, determinada por la posibilidad de combinar diferentes tipos de cationes y aniones. en las sales líquido-cristalinas.

Se puede considerar a los cristales líquidos iónicos una extensión de los conocidos líquidos iónicos (sales orgánicas que presentan temperaturas de fusión inferiores a 100 ºC).[1,2] Alternativamente, los cristales líquidos iónicos pueden ser definidos como materiales mesomórficos constituidos por cationes y aniones.[3,4] La presencia de interacciones electrostáticas se considera como una fuerza adicional que puede contribuir a establecer interacciones supramoleculares en las mesofases, conduciendo a la mejora de los intervalos de estabilidad de las mismas.

Adicionalmente a las características aportadas por su carácter iónico (baja presión de vapor, alta estabilidad térmica, conductividad iónica, buena capacidad solvente, entre otras),[1,2] presentan las propiedades asociadas a su naturaleza líquido-cristalina, es decir, principalmente el orden orientacional propio de las mesofases.

Debido a este carácter dual como líquidos iónicos y cristales líquidos, los cristales líquidos iónicos constituyen una clase de materiales que ofrece nuevas oportunidades con notables aplicaciones, destacándose como materiales con conductividad iónica anisotrópica utilizados en células solares,[5-7] componentes de medios organizados de reacción,[8] como agentes plantilla en síntesis de materiales nanoestructurados[9] e incluso con aplicaciones biológicas basadas en el transporte de biomoléculas.[10,11]

La estructura de los cristales líquidos iónicos implica la presencia de un catión, que generalmente es una especie orgánica que contiene un heteroátomo, como N o P, el cual puede ser protonado o cuaternizado. Éste constituye la entidad mesogénica del material, que contiene una zona apolar incluyendo cadenas alifáticas flexibles, y una polar que suele englobar la cabeza del catión. Los aniones utilizados son de diversa naturaleza: orgánicos, inorgánicos o complejos, preferentemente voluminosos como el triflato, el trifluoroacetato o la bistrifliimida, y, especialmente aquéllos que constituyen las bases conjugadas de superácidos, como tetrafluoroborato o hexafluorofosfato. También es posible el uso de aniones promesogénicos como el dodecilsulfato.[3,4]

En este contexto, con el fin de mejorar las propiedades, y así sus potenciales aplicaciones, se han realizado grandes esfuerzos en la síntesis y estudio de varias clases de cristales líquidos iónicos, siendo los más conocidos aquéllos derivados de cationes amonio, fosfonio, piridinio, pirrolidinio e imidazolio. Este hecho se relaciona con la facilidad de su obtención y la modificación de los grupos sustituyentes en el catión, que junto con la posibilidad de emplear un elevado número de aniones diferentes, permite la modulación de las propiedades líquido-cristalinas.[2-6,10-23] Sin embargo, la mayoría de los compuestos con aplicaciones tecnológicas son aquéllos basados en el catión imidazolio (figura 7.1) lo que se relaciona, quizás, con el mejor conocimiento de sus propiedades y aplicaciones como líquidos iónicos.[2,3,12]

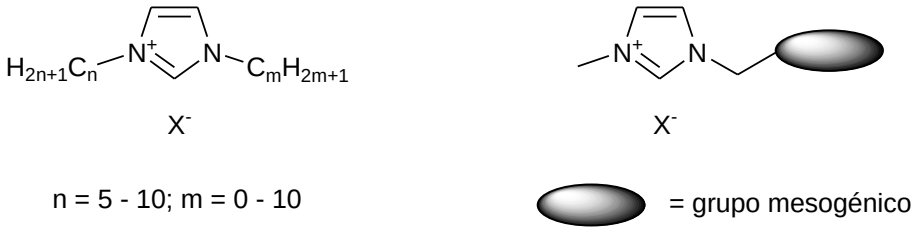


Figura 7.1 Estructuras básicas de los cristales líquidos iónicos basados en cationes de tipo imidazolio.

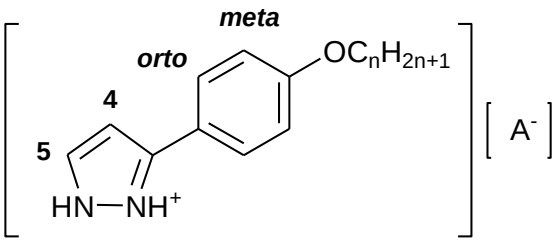
Cabe señalar que dependiendo del tipo de catión, el comportamiento térmico no sigue el mismo patrón al modificar las mismas variables. De este modo, cuando se investiga una nueva serie de líquidos iónicos mesomórficos, se debería efectuar un estudio sistemático en el que se tenga en cuenta, especialmente, el efecto conjunto de la variación del contraión y de la longitud del grupo alifático con el fin de establecer qué combinación conduce a los mejores resultados.

Los derivados de imidazolio y piridinio presentaron mayores intervalos de estabilidad de la mesofase, en ambos casos incrementándose al alargar la longitud de las cadenas sustituyentes. Sin embargo, mientras que en los primeros, las temperaturas de *clearing* dependen exclusivamente de la longitud alquílica, en los segundos, es la naturaleza del anión la que contribuye a la modificación del punto de isotropización.[3,13-15] Al mismo tiempo, las temperaturas de fusión parecen estar influidas también por el tipo de contraión. Como resultado global, señalar que los materiales que exhiben menores temperaturas de transición son los derivados de imidazolio que contienen aniones fluorados como contraiones.[3]

Teniendo en cuenta estos antecedentes y consideraciones, nuestra investigación se dirigió a la obtención de una nueva serie de sales basadas en cationes tipo pirazolio. Esta elección responde a la ausencia de ejemplos de cristales líquidos iónicos originados por la cuaternización del nitrógeno pirazólico.

De forma específica, el trabajo se centra en el estudio de líquidos iónicos originados por la protonación de las especies promesogénicas de tipo pirazol portadores de un grupo alquiloxifenilo, investigadas previamente.[24,25] La presencia de fuerzas electrostáticas se postula como un factor relevante para inducir mesomorfismo en las nuevas sales. La naturaleza de los diferentes contraiones empleados junto con la longitud de la cadena terminal anclada al catión son analizados a la luz de su capacidad para modular las propiedades líquido-cristalinas.

La propuesta de trabajo se ha concretado en la preparación de varias series homólogas de sales que contienen el catión 3-(4'-alquiloxifenil)pirazolio, $\mathbf{[H_2pz^{R(n)}]^+}$, (*n* = 8, 10, 12, 14, 16, 18). El uso de los aniones Cl^-, BF_4^-, ReO_4^-, SbF_6^-, $CF_3SO_3^-$ (OTf) y CH_3-*p*-$C_6H_4SO_3^-$ (PTS) frente a cada entidad catiónica implica el estudio de seis familias de compuestos, (figura 7.2).



$\mathbf{[H_2pz^{R(n)}][A]}$

R(*n*) = $C_6H_4OC_nH_{2n+1}$; *n* = 8, 10, 12, 14, 16, 18
A = Cl^-, BF_4^-, ReO_4^-, SbF_6^-, $CF_3SO_3^-$, *p*-CH_3-$C_6H_4SO_3^-$

Figura 7.2 Sales de pirazolio estudiadas y nomenclatura para la asignación de las señales de RMN.

Se han preparado también las especies portadoras del sustituyente metoxifenilo en posición 3 del catión pirazolio con el objetivo de lograr cristales para la resolución de sus estructuras y utilizar éstas como modelo para las de las nuevas especies portadoras de cadenas alifáticas largas.

Para hacer más sencillo el seguimiento de la discusión, se ha considerado emplear una nomenclatura reducida para las nuevas sales de pirazolio preparadas que incluye el anión o su abreviatura separada por un guión del número de átomos de carbono de la cadena alifática del catión pirazolio. Así, por ejemplo **ReO_4-*12*** hace referencia a perrenato de 3-(4'-doceciloxifenil)pirazolio, $\mathbf{[H_2pz^{R(12)}][ReO_4]}$, y **OTf-*8*** a triflato de 3-(4'-octiloxifenil)pirazolio, $\mathbf{[H_2pz^{R(8)}][CF_3SO_3]}$. En la tabla 7.1 se recopila la nomenclatura de todos los compuestos incluidos en este capítulo.

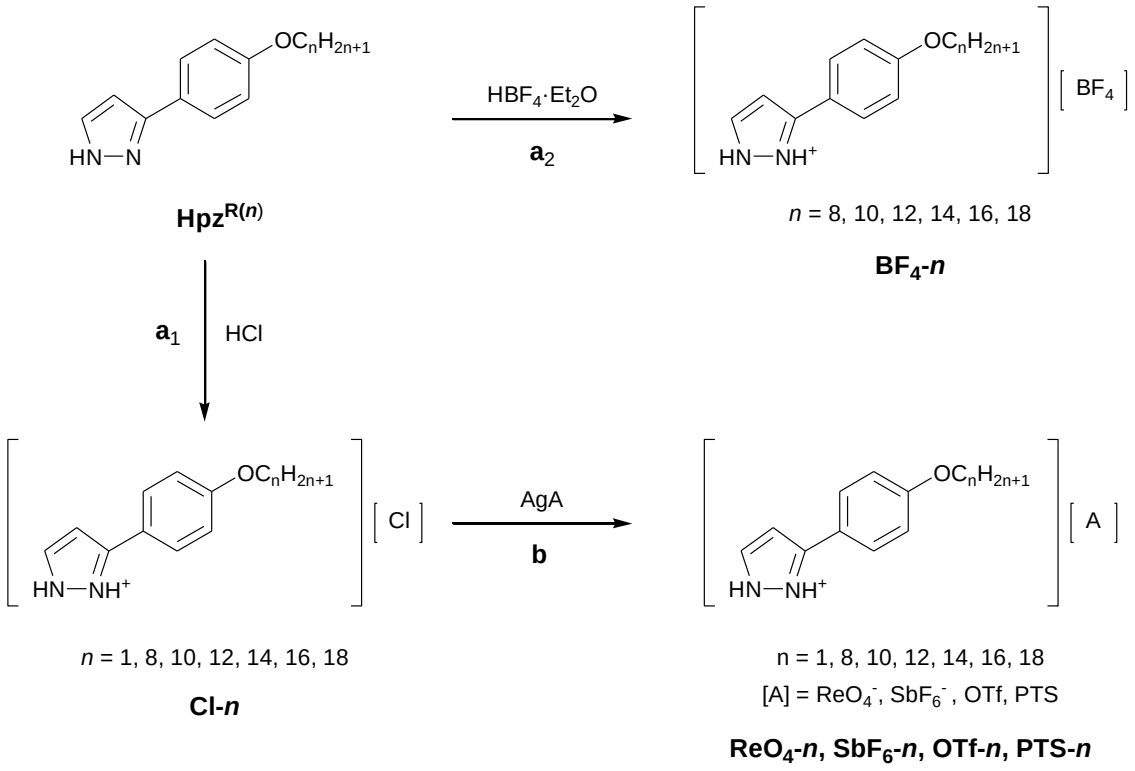
Tabla 7.1 Numeración y nomenclatura de los compuestos descritos en este capítulo.

Tipo	$[H_2pz^{R(n)}][Cl]$		$[H_2pz^{R(n)}][BF_4]$		$[H_2pz^{R(n)}][ReO_4]$		$[H_2pz^{R(n)}][SbF_6]$		$[H_2pz^{R(n)}][CF_3SO_3]$		$[H_2pz^{R(n)}][PTS]$	
n	**Cl-*n***		**BF_4-*n***		**ReO_4-*n***		**SbF_6-*n***		**OTf-*n***		**PTS-*n***	
1	**229**	Cl-*1*			**242**	ReO_4-*1*			**255**	OTf-*1*	**262**	PTS-*1*
8	**230**	Cl-*8*	**236**	BF_4-*8*	**243**	ReO_4-*8*	**249**	SbF_6-*8*	**256**	OTf-*8*	**263**	PTS-*8*
10	**231**	Cl-*10*	**237**	BF_4-*10*	**244**	ReO_4-*10*	**250**	SbF_6-*10*	**257**	OTf-*10*	**264**	PTS-*10*
12	**232**	Cl-*12*	**238**	BF_4-*12*	**245**	ReO_4-*12*	**251**	SbF_6-*12*	**258**	OTf-*12*	**265**	PTS-*12*
14	**233**	Cl-*14*	**239**	BF_4-*14*	**246**	ReO_4-*14*	**252**	SbF_6-*14*	**259**	OTf-*14*	**266**	PTS-*14*
16	**234**	Cl-*16*	**240**	BF_4-*16*	**247**	ReO_4-*16*	**253**	SbF_6-*16*	**260**	OTf-*16*	**267**	PTS-*16*
18	**235**	Cl-*18*	**241**	BF_4-*18*	**248**	ReO_4-*18*	**254**	SbF_6-*18*	**261**	OTf-*18*	**268**	PTS-*18*

R(*n*) = $C_6H_4OC_nH_{2n+1}$; OTf = $CF_3SO_3^-$; PTS = *p*-CH_3-$C_6H_4SO_3^-$

7.2 Estudio sintético y caracterización estructural

Todas las sales de pirazolio, de tipo **$[H_2pz^{R(n)}][A]$**, se han sintetizado mediante procedimientos que difieren en función del contraión requerido (esquema 7.1).



Condiciones de reacción

(**a_1**) HCl (exceso), diclorometano, temperatura ambiente, 3 h. (**a_2**) $HBF_4 \cdot Et_2O$ (exceso), diclorometano, temperatura ambiente, 3h.

(**b**) 1 eq. de AgA (A = perrenato, hexafluoroantimoniato, triflato o *p*-toluensulfonato), diclorometano/acetonitrilo, temperatura ambiente bajo N_2 y en ausencia de luz, 24 h

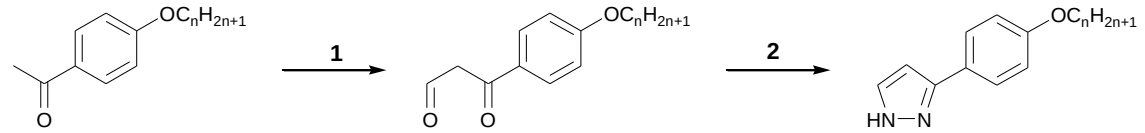
Esquema 7.1 Ruta de síntesis de las sales de pirazolio **$[H_2pz^{R(n)}][A]$**.

Por un lado, los compuestos de las series **Cl-*n*** y **BF_4-*n*** se obtuvieron por protonación de los pirazoles precursores con ácido clorhídrico (**a_1**) o tetrafluorobórico (**a_2**), lo que dio lugar a los respectivos cloruros o tetrafluoroboratos de pirazolio, como sólidos incoloros o de coloración amarilla pálida con rendimientos de en torno al 80 %, tras ser recristalizados en una mezcla de diclorometano y hexano.

Por otra parte, el resto de las sales, de las series **ReO_4-*n***, **SbF_6-*n***, **OTf-*n*** y **PTS-*n*** se obtuvieron por reacción de metátesis (**b**) a partir de los derivados **Cl-*n*** y las correspondientes sales de Ag(I) dependiendo del contraión requerido en una relación molar 1:1. Las reacciones transcurren a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno y en ausencia de luz para evitar la formación de productos de descomposición de compuestos de plata. Las sales así logradas fueron recristalizadas en una mezcla diclorometano/hexano, conduciendo finalmente a la obtención de sólidos incoloros con rendimientos de aproximadamente 60 – 80 %.

Todos los compuestos de tipo **[$H_2pz^{R(n)}$][A]** se caracterizaron por espectroscopías ^{1}H-RMN e IR así como por análisis elemental C, H, N o C, H, N, S (tablas 9.11 y 9.12 de *parte experimental*) de acuerdo con la formulación propuesta. Se registraron adicionalmente espectros ^{19}F-RMN de aquellas especies que contienen contraiones fluorados.

Los pirazoles precursores fueron sintetizados adaptando el método descrito previamente para sus homólogos de cadena alquílica corta y caracterizados satisfactoriamente.[24,25] En el esquema 7.2 se resume la ruta de síntesis seguida para su obtención.



4-alquiloxiacetofenona **$HOO^{R(n)}$** **$Hpz^{R(n)}$**

n = 1, 8, 10, 12, 14, 16, 18

Condiciones de reacción
1. HCOOEt, NaH, tolueno, temperatura ambiente, 15 minutos. **2**. NH_2NH_2·HCl, metanol, reflujo, 24 h

Esquema 7.2 Síntesis de los precursores de tipo pirazol **$Hpz^{R(n)}$**.

El procedimiento consiste en la reacción de condensación de Claisen entre la correspondiente 4-alquiloxiacetofenona, portadora de la cadena alquílica de la longitud requerida en los productos finales, con formiato de etilo en presencia de hidruro sódico como base. La 1-(4'-alquiloxifenil)-1,3-diona así obtenida se condensó, a su vez, con clorhidrato de hidrazina para dar lugar al 3-(4'-alquiloxifenil)pirazol requerido, que fue

purificado por recristalización en una mezcla diclorometano/hexano antes de su utilización en la obtención de las sales de pirazolio.

Espectroscopía ^{1}H-RMN

Los espectros ^{1}H-RMN registrados en disolución de $CDCl_3$ a temperatura ambiente de todas las sales de pirazolio mostraron señales bien definidas correspondientes a los protones aromáticos y alifáticos del catión. Adicionalmente, los compuestos de la serie **PTS-*n*** mostraron las señales de los protones del contraión. En la figura 7.3 se muestra, a modo de ejemplo representativo, el espectro de la especie **BF_4-*8***.

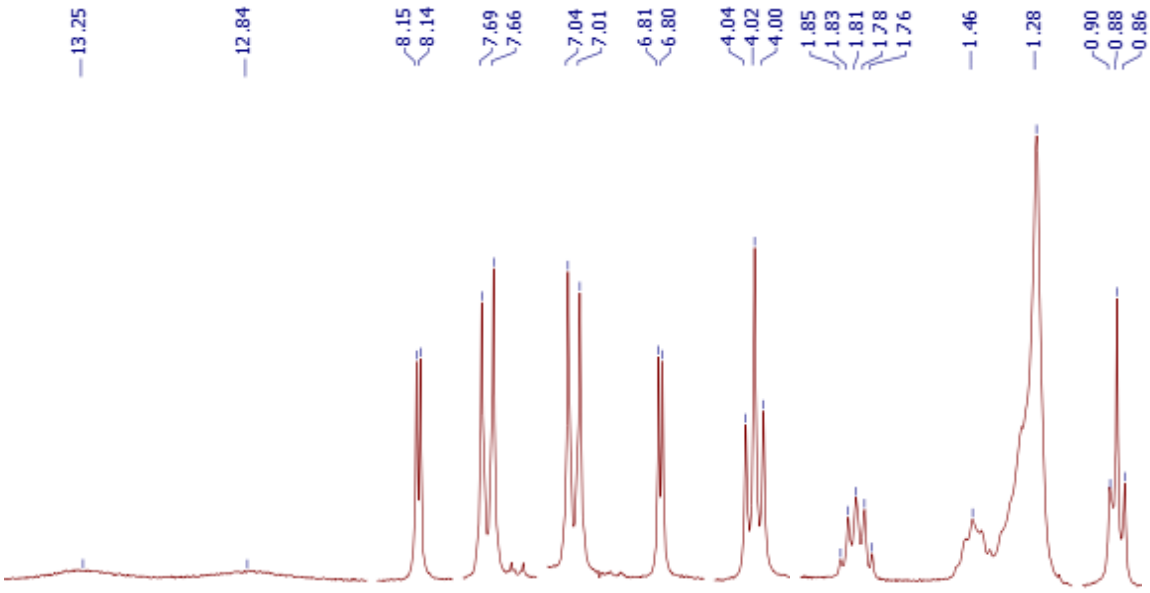


Figura 7.3 Espectro ^{1}H-RMN a temperatura ambiente de la especie **BF_4-*8*** en disolución de $CDCl_3$

Las señales de los protones unidos a los átomos de nitrógeno del anillo pirazol no aparecen en la mayoría de los casos, con la excepción de los compuestos **BF_4-*8*** y **OTf-*8***, en cuyos espectros se observan, en la zona en torno a 13 ppm, como dos picos anchos asociados a los dos grupos NH del pirazol protonado. En los restantes casos, la ausencia de estas señales sugiere la existencia en disolución de fuertes interacciones de enlace de hidrógeno que involucran a estos grupos.[26]

La tabla 7.2 recopila los valores de los desplazamientos químicos y su asignación para los espectros ^{1}H-RMN de un compuesto representativo de cada serie estudiada, manteniendo constante como catión aquél que presenta 12 átomos de carbono en la cadena alifática del sustituyente alquiloxifenilo.

Tabla 7.2 Señales ^{1}H-RMN de los compuestos de tipo **[$H_2pz^{R(12)}$][A]**

	[H_2pz]$^+$		**Alquiloxifenilo**						***p*-CH_3-C_6H_4-SO_3^-**		
	H5	**H4**	**H_o**	**H_m**	**OCH_2**	**CH_2**	**$(CH_2)_9$**	**CH_3**	**H_o**	**H_m**	**CH_3**
	d	d	d	d	t	q	m	t	d	d	s
	1 H	1 H	2 H	2 H	2 H	2 H	18 H	3 H	2 H	2 H	3 H
Cl-*12*	7.90	6.71	7.93	6.71	4.01	1.81	1.27	0.88			
	^4J 2.8	^4J 2.8	^3J 8.9	^3J 8.9	^3J 6.7	^3J 6.7		^3J 6.7			
BF_4-*12*	8.10	6.81	7.67	7.02	4.02	1.81	1.27	0.88			
	^4J 2.8	^4J 2.8	^3J 8.9	^3J 8.9	^3J 6.7	^3J 6.7		^3J 6.7			
ReO_4-*12*	7.93	6.80	7.72	7.02	4.02	1.81	1.27	0.88			
	^4J 2.3	^4J 2.3	^3J 8.7	^3J 8.7	^3J 6.7	^3J 6.7		^3J 6.7			
SbF_6-*12*	7.89	6.82	7.64	6.99	4.04	1.82	1.26	0.88			
	^4J 2.4	^4J 2.4	^3J 8.3	^3J 8.3	^3J 6.7	^3J 6.7		^3J 6.7			
OTf-*12*	8.08	6.78	7.70	7.03	4.02	1.81	1.27	0.88			
	^4J 2.8	^4J 2.8	^3J 8.8	^3J 8.8	^3J 6.7	^3J 6.7		^3J 6.7			
PTS-*12*	8.07	6.69	7.73	6.96	3.99	1.80	1.27	0.88	7.84	7.20	2.36
	^4J 2.7	^4J 2.7	^3J 8.7	^3J 8.8	^3J 6.7	^3J 6.7		^3J 6.7	^3J 8.1	^3J 8.1	

δ en ppm, *J* en Hz. s: singlete, d: doblete, t: triplete, q: quintuplete, m: multiplete

Como hecho de interés, cabe señalar que la protonación del nitrógeno pirazólico conduce, en todos los casos, a un desapantallamiento de las señales con respecto a las observadas en los pirazoles precursores (figura 7.4).[24,25] Este efecto es más pronunciado para las correspondientes a los protones más cercanos a los átomos de nitrógeno. Así, fue evidenciado un desplazamiento a campos más bajos de 0.25 – 0.45 y 0.10 – 0.25 ppm para los protones H5 y H4, respectivamente. En cuanto a los protones aromáticos del grupo fenilo sustituyente, su posición también experimentó, en general un desapantallamiento, aunque de menor magnitud, mostrándose un desplazamiento de aproximadamente 0.05 – 0.25 y 0.01 – 0.08 ppm para los H_{orto} y H_{meta}, respectivamente. Las señales alifáticas prácticamente se ven inalteradas, mostrando únicamente un ligero desapantallamiento de 0.03 ppm en las correspondientes al grupo OCH_2 de la cadena alquílica.

En la figura 7.4 se muestram, a modo de ejemplo, las regiones de interés de los espectros de las especies **Cl-*12*** y **Hpz$^{R(12)}$** con el fin de ilustrar los mencionados desplazamientos por efecto de la protonación del nitrógeno pirazólico.

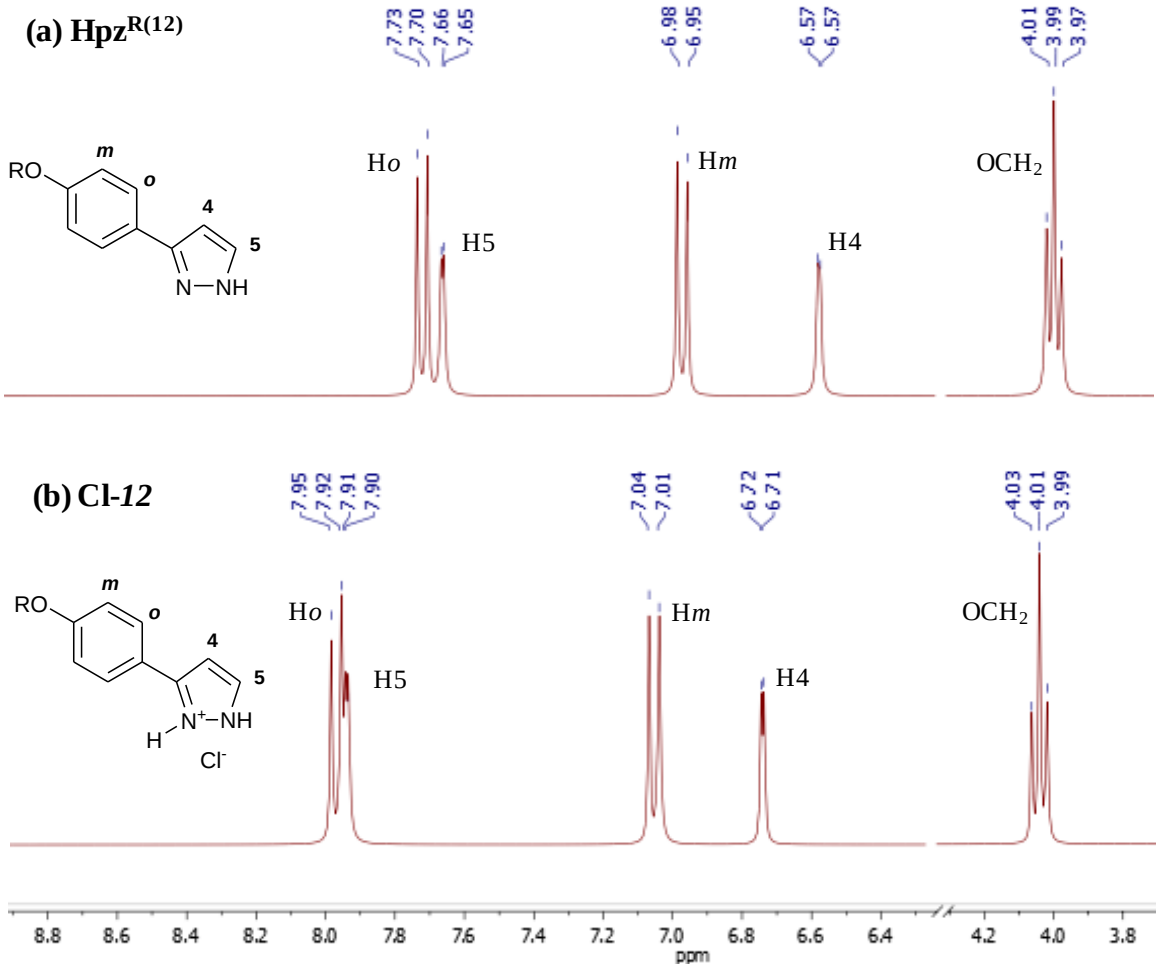


Figura 7.4 Ampliación entre 3.8 y 8.9 ppm de los espectros ^{1}H-RMN de las especies **Hpz$^{R(12)}$** y **Cl-*12*** junto con la asignación de sus señales.

Una característica de interés relativa a la modificación de las señales es la influencia en ésta tanto de la naturaleza del contraión como de la concentración de la disolución. Así, con el objetivo de determinar cuáles son los factores más relevantes se llevaron a cabo dos tipos de experimentos adicionales.

En el primero, se registraron los espectros de disoluciones de idéntica concentración (6.7 $\times$ 10^{-3} M) de una sal de cada serie, de la misma longitud alquílica en el catión y en la tabla 7.3 se recopilan los desplazamientos químicos de los protones de la zona aromática.

Tabla 7.3 Desplazamientos químicos de las señales aromáticas de las especies de *n* = 8 a concentración 6.7 x 10^{-3} M en $CDCl_3$.

Compuesto	H5	H4	H_{orto}	H_{meta}
Cl-*8*	7.91	6.72	7.94	7.02
ReO_4-*8*	7.93	6.79	7.72	7.04
BF_4-*8*	8.08	6.82	7.68	7.03
SbF_6-*8*	7.87	6.74	7.63	7.01
OTf-*8*	8.10	6.79	7.70	7.03
PTS-*8*	8.05	6.70	7.73	6.97

Puede observarse que en los compuestos con los aniones BF_4^-, OTf o PTS se producen mayores desplazamientos a campos más bajos de las señales del heterociclo y aromáticas que en las correspondientes sales de Cl^-, ReO_4^- y SbF_6^-. Este hecho puede explicarse en términos de la diferente capacidad del anión para interaccionar con la entidad catiónica. Proponemos que los aniones fluorados, consecuentemente con su tendencia a formar enlaces de hidrógeno, deben implicar éstos con los grupos NH del catión pirazolio, dado que las señales cercanas a los mismos se encuentran más desapantalladas. Sin embargo, este patrón, no se ha observado en las especies que contienen el anión SbF_6^-, lo que parece sugerir que el tamaño y morfología son también importantes para establecer dichas interacciones de forma favorable. Resultados semejantes han sido encontrados en la literatura en especies de tipo alquiloxibenzoil-metilimidazolio.[11]

Por otra parte, un segundo grupo de experimentos se llevó a cabo sobre disoluciones a diferente concentración de los compuestos **Cl-*8***, **BF_4-*8*** y **OTf-*8***, seleccionados como ejemplos representativos. Los resultados de este estudio se recopilan en la tabla 7.4.

En los compuestos que contienen los aniones BF_4^- o OTf, los protones aromáticos y pirazólicos se desapantallan desplazando sus señales a campos más bajos a medida que se incrementa la concentración de la disolución, lo que parece sugerir la existencia de agregados en disolución, efecto que, sin embargo, es imperceptible para los cloroderivados.

Este tipo de comportamiento tiene sus precedentes en otras sales iónicas líquido-cristalinas.[11,12,16] y, de nuevo, en nuestro caso, se puede considerar que se debe a la participación de los aniones fluorados en la formación de enlaces de hidrógeno N – H ··· F con las entidades catiónicas.

Tabla 7.4 Desplazamientos químicos de las señales aromáticas de las especies **Cl-*8***, **BF_4-*8***, y **OTf-*8*** a concentración variable en $CDCl_3$.

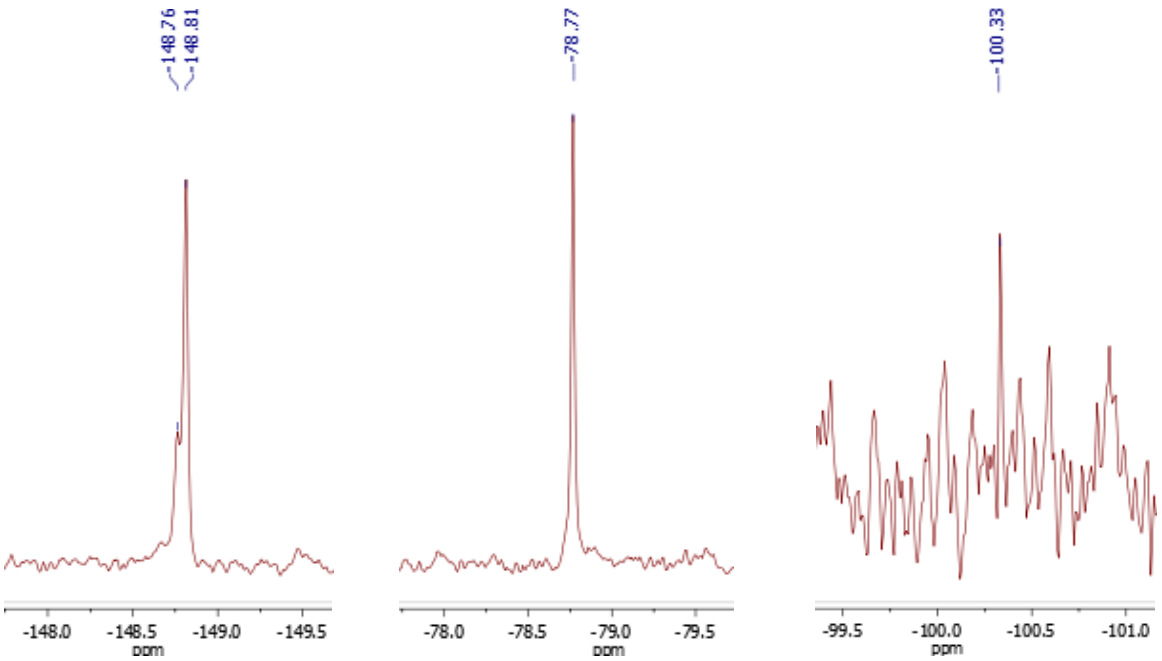
Compuesto	C / mol L^{-1}	H5	H4	H_{orto}	H_{meta}
BF_4-*8*	3.4×10^{-2}	8.14	6.81	7.68	7.02
	6.7×10^{-3}	8.08	6.82	7.68	7.03
	8.4×10^{-5}	7.92	6.83	7.65	7.05
OTf-*8*	3.3×10^{-2}	8.12	6.78	7.70	7.02
	6.7×10^{-3}	8.10	6.79	7.70	7.03
	1.7×10^{-3}	8.08	6.79	7.69	7.03
	3.3×10^{-4}	7.96	6.80	7.67	7.03
Cl-*8*	6.7×10^{-2}	7.90	6.71	7.93	7.01
	6.7×10^{-3}	7.91	6.72	7.94	7.02
	6.7×10^{-4}	7.91	6.72	7.94	7.02

Espectroscopía ^{19}F-RMN

Se han registrado los espectros ^{19}F-RMN a temperatura ambiente en disolución de cloroformo deuterado de las sales **BF_4-*n***, **SbF_6-*n*** y **OTf-*n***. En todos los casos se muestran señales características de acuerdo con la presencia de los correspondientes aniones. Los valores de desplazamiento químico de los átomos de flúor se encuentran en las regiones esperadas.[28,29]

En particular, los espectros de las sales de BF_4^- muestran una señal a -148.8 ppm que consiste en dos líneas separadas 0.05 ppm, de acuerdo con el diferente desplazamiento originado por la existencia natural de los dos isótopos del boro, ^{10}B y ^{11}B, con una relación de intensidades 1:4 coincidente con la abundancia natural de ambos.[30] Por otra parte, en los espectros de las sales de SbF_6^- y OTf, se observa una señal única en torno a -100.3 ppm y -78.8 ppm, respectivamente, lo que indica la equivalencia de todos los átomos de flúor en ambos contraiones.

La figura 7.5 muestra los espectros ^{19}F-RMN para un compuesto de cada serie tomados como ejemplos representativos.



(a) **BF_4-*10*** (b) **OTf-*10*** (c) **SbF_6-*10***

Figura 7.5 Espectros ^{19}F-RMN a temperatura ambiente de **BF_4-*10*** (**a**), **OTf-*10*** (**b**) y **SbF_6-*10*** (**c**) en disolución de $CDCl_3$.

Espectroscopía IR

Los espectros IR de todas las sales de pirazolio fueron registrados en estado sólido en pastilla de KBr en la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1}. En todos los casos mostraron las bandas de la entidad catiónica pirazolio, las de los grupos alquiloxifenilo y las de los contraiones. En las tablas 7.5 y 7.6 se recoge la asignación y los valores de las principales absorciones para un ejemplo de cada familia, de la misma longitud de la cadena alquílica del catión, (n = 14).

Tabla 7.5 Principales bandas IR de la entidad catiónica de los compuestos **[$H_2pz^{R(14)}$][A]**.

	Frecuencias de vibración (cm^{-1})					
Compuesto	***ν*(NH)**		***ν*(CH)$_{Alif}$**		***ν*(CC)$_{Ar}$ + ν(CN)**	***δ*(CH)**
Cl-*14*	3145d	3080m	2922mf	2853mf	1615mf	831f
BF_4-*14*	3388d	3250d	2920mf	2850mf	1617mf	840f
ReO_4-*14*	3146d	3126d	2919mf	2850mf	1616mf	835f
SbF_6-*14*	3338m	3170d	2919mf	2850mf	1614mf	836f
OTf-*14*	3222m	3140m	2920mf	2851mf	1616mf	840f
PTS-*14*	3222m	3138m	2921mf	2852mf	1618mf	830f

mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil

Cabe mencionar, en particular, la presencia de dos bandas agudas asignadas a las vibraciones *v*(NH) en el intervalo de 3100 – 3400 cm^{-1}, de los dos grupos NH del catión.

Teniendo en cuenta que en los pirazoles libres se ha encontrado la existencia de un equilibrio entre las formas no asociadas y asociadas por enlaces de hidrógeno intermoleculares, que implican valores de la tensión *v*(NH) de aproximadamente 3420 y 3260 cm^{-1}, respectivamente, [24,25,27] se postula que en los compuestos aquí estudiados, también debe darse este tipo de interacciones de enlace de hidrógeno en estado sólido, presumiblemente con los correspondientes aniones.

Destacan también, en los espectros, las vibraciones *v*(CN) del heterociclo, que aparecen a aproximadamente 1615 cm^{-1}, solapadas con las *v*(CC) aromáticas. Finalmente, las vibraciones *v*(CH) en la región de 2800 – 3000 cm^{-1} y *δ*(CH) en torno a 840 cm^{-1} completan las principales absorciones de la entidad catiónica 3-(4'-alquiloxifenil)pirazolio. La longitud de la cadena alquílica no produce variaciones significativas en la posición de las bandas mencionadas, modificándose sólo la intensidad relativa de las bandas *v*(CH) alifáticas.

Por otra parte, salvo en la serie **Cl-*n***, se pudo confirmar también la presencia de los aniones mediante la observación de las bandas características de los mismos en su forma iónica. En particular, las bandas a aproximadamente 1080, 900 y 650 cm^{-1} se asignaron a las vibraciones *v*(BF), *v*(ReO) y *v*(SbF) de los aniones BF_4^-, ReO_4^- y SbF_6^-, respectivamente.[31] También, la presencia de los aniones OTf y PTS fue confirmada claramente de acuerdo con la existencia de dos bandas a aproximadamente 1250 y 1030 cm^{-1} para los primeros y 1180 y 1020 cm^{-1} para los segundos, correspondientes a las vibraciones $v_{as}(SO_3)$ y $v_s(SO_3)$ en ambos casos.[31] Todo ello confirma la naturaleza de los aniones como iones no coordinados.

Tabla 7.6 Principales bandas IR de los contraiones de los compuestos **[$H_2pz^{R(14)}$][A]**.

	Frecuencias de vibración (cm^{-1})				
Compuesto	***v*(BF)**	***v*(ReO)**	***v*(SbF)**	***v*$(SO_3)_{as}$**	***v*(SO_3)s**
BF_4-*14*	1087mf	–	–	–	–
ReO_4-*14*	–	905mf	–	–	–
SbF_6-*14*	–	–	665mf	–	–
OTf-*14*	–	–	–	1257mf	1032f
PTS-*14*	–	–	–	1176mf	1028f

mf: muy fuerte, f: fuerte

7.3 Estructuras cristalinas de los compuestos Cl-*1* (229), BF_4-*10* (237), ReO_4-*1* (242), OTf-*1* (255) y PTS-*1* (262)

Se obtuvieron cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal del compuesto **BF_4-*10*** a partir de las aguas madres del filtrado del mismo. Sin embargo, todos los intentos de lograr cristales de las sales del resto de series homólogas fueron infructuosos. Por esta razón, se prepararon, para cada una de ellas las especies portadoras del grupo metoxifenilo en posición 3 del anillo pirazólico del catión, las cuales, como era de esperar de acuerdo con la ausencia de una cadena alifática extensa, cristalizaron fácilmente. Así, se obtuvieron cristales idóneos para la resolución de la estructura de las especies **Cl-*1***, **ReO_4-*1***, **OTf-*1*** y **PTS-*1***, por difusión lenta de hexano en una disolución en diclorometano de la sal correspondiente, y se caracterizaron por difracción de rayos X de monocristal.

La estructura molecular de las sales **BF_4-*10***, **OTf-*1***, **PTS-*1***, **Cl-*1*** y **ReO_4-*1***, estudiadas como ejemplos representativos de las familias **BF_4-*n***, **OTf-*n***, **PTS-*n***, **Cl-*n***, y **ReO_4-*n*** se muestran en las figuras 7.6, 7.10, 7.11, 7.12 y 7.19, respectivamente. Las distancias y ángulos de enlace más característicos se listan en las tablas 7.7, 7.9, 7.10, 7.11 y 7.15, mientras que las tablas 7.8, 7.12, 7.13, 7.14 y 7.16 recopilan las geometrías de los enlaces de hidrógeno encontrados en estos compuestos.

Tetrafluoroborato de 3-(4'-deciloxifenil)pirazolio, BF_4-*10* (237)

El compuesto **BF_4-*10*** (figura 7.6) cristaliza en el sistema triclínico, grupo espacial *P*(–1). Las distancias y ángulos de enlace en los anillos pirazolio y fenilo se encuentran en el rango esperado (tabla 7.7) y evidencian la existencia de un sistema π deslocalizado. Adicionalmente, muestran una elevada planaridad, como se dedujo a partir del ángulo diedro de 4.1(1)º encontrado entre ambos.

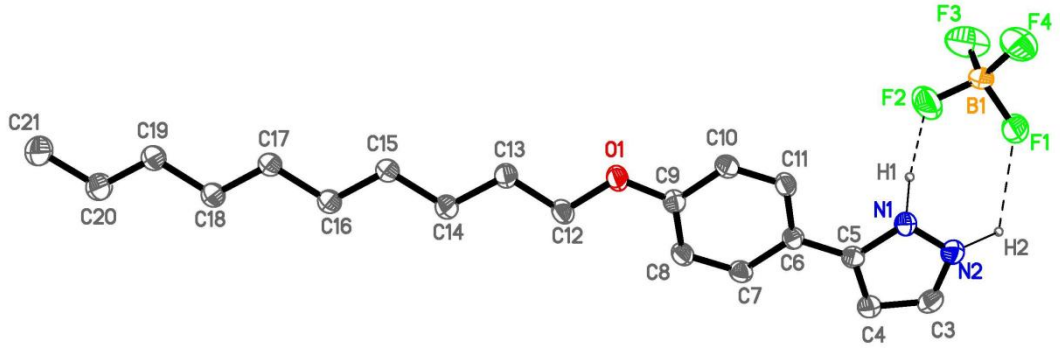


Figura 7.6 Representación ORTEP de **[$H_2pz^{R(10)}$][BF_4]** (**BF_4-*10***) al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto H1 y H2, se han omitido para una mayor claridad.

Tabla 7.7 Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (º) del compuesto tetrafluoroborato de 3-(4'-deciloxifenil)pirazolio (**BF_4-*10***).

N1–N2	1.353(3)	N1–N2–C3	108.3(3)
N1–C5	1.348(4)	N2–N1–C5	109.2(3)
N2–C3	1.313(4)	N2–C3–C4	109.3(3)
C3–C4	1.372(4)	N1–C5–C4	106.6(3)
C4–C5	1.384(4)	C3–C4–C5	106.5(3)
C3–C6	1.453(4)	N1–C5–C6	122.2(3)
B–F (media)	1.35	C4–C5–C6	131.1(3)
		F–B–F (media)	109.4

La estructura cristalina de la sal consiste en dímeros formados por interacciones de enlace de hidrógeno N ⋯ F (tabla 7.8), que contienen dos cationes y dos aniones, con los cationes en una disposición cabeza – cabeza (figura 7.7).

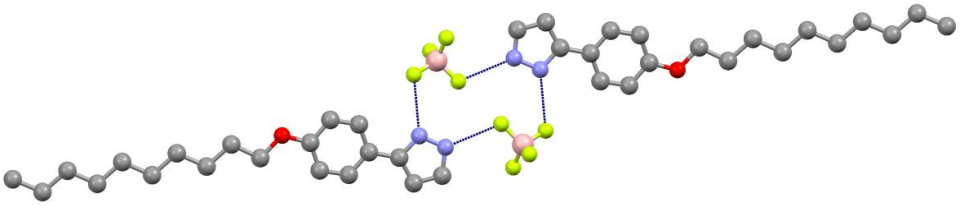


Figura 7.7 Dímero de la especie **[$H_2pz^{R(10)}$][BF_4]** (**BF_4-*10***) que muestra una disposición cabeza – cabeza de los cationes 3-(4'-deciloxifenil)pirazolio

Tabla 7.8 Geometría de los enlaces de hidrógeno (distancias en Å y ángulos en grados) para el compuesto tetrafluoroborato de 3-(4'-deciloxifenil)pirazolio (**BF_4-*10***).

D – H ⋯ A	**d(D – H)**	**d(H ⋯ A)**	**d(D ⋯ A)**	**<(D – H ⋯ A)**
N1 – H1 ⋯ F2	1.05	1.77	2.805(4)	166.8
N2 – H1 ⋯ F1 [a]	1.08	1.77	2.774(4)	151.7
C3 – H3 ⋯ F4 [b]	0.93	2.40	3.28(1)	158.0

[a] $-x - 1, -y + 1, -z + 1$; [b] $x, y + 1, z$

Se observan también columnas de dímeros a lo largo del eje *b*, que consisten en filas superpuestas de anillos pirazolio y filas de aniones BF_4^-, que se mantienen a partir de enlaces de hidrógeno N ⋯ F e interacciones no convencionales débiles C ⋯ F (tabla 7.8). Adicionalmente, se encontraron nuevas interacciones muy débiles C – H ⋯ F, de en torno a 3.45 Å, que pueden sugerir la existencia de una potencial estructura bidimensional.

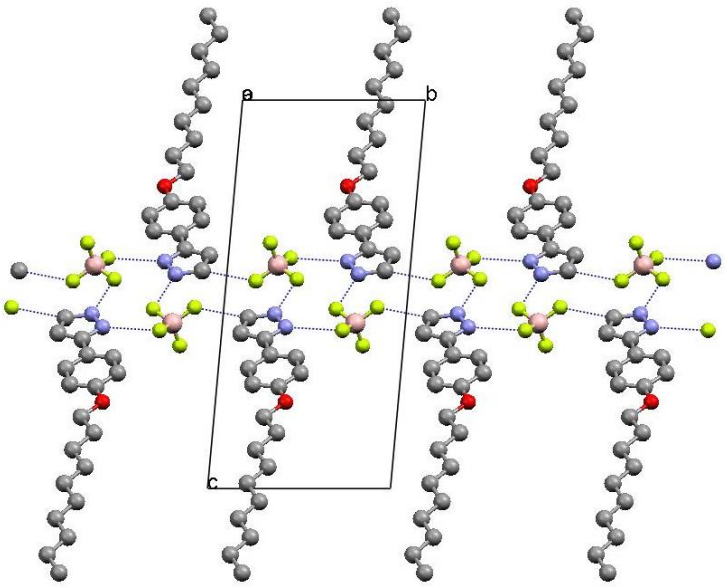


Figura 7.8 Columna de dímeros a lo largo del eje *b*.

El empaquetamiento cristalino de la sal **BF_4-*10*** se muestra en la figura 7.9 e indica un ordenamiento molecular en capas en las que se alternan los grupos polares y las cadenas hidrofóbicas. En cada capa, éstas exhiben una orientación *trans*, lo que da lugar a una estructura altamente interdigitada a lo largo del eje *c*.

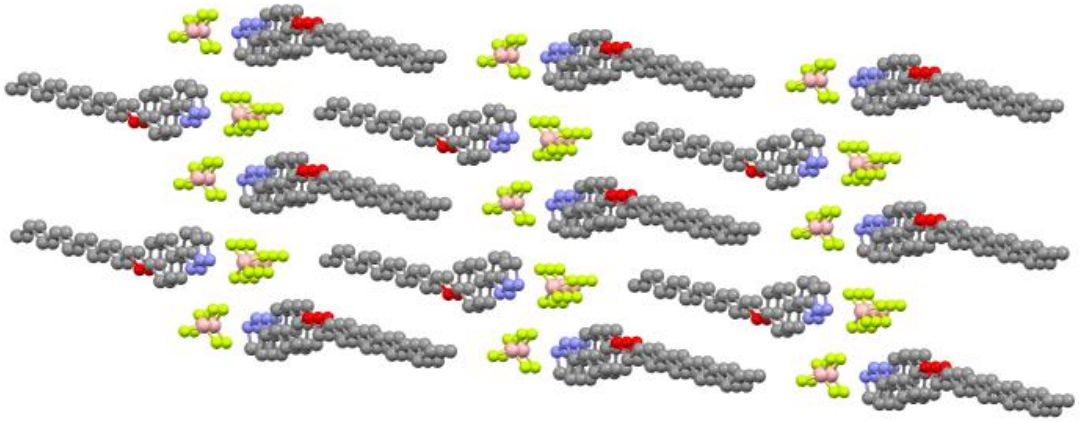


Figura 7.9 Empaquetamiento cristalino de **$[H_2pz^{R(10)}][BF_4]$** (**BF_4-*10***) en el plano *bc*.

Finalmente, mencionar que los grupos alquílicos mantienen su linealidad a lo largo de toda la estructura, de acuerdo con los ángulos de torsión de aproximadamente 180 º entre los grupos fenilo y alquiloxi. La mencionada configuración de las cadenas junto con la ausencia de desorden en la estructura se relaciona con la interpenetración observada. Por otra parte, la segregación de las zonas hidrofílicas e hidrofóbicas en la estructura es un factor que ha sido demostrado útil en la consecución de propiedades líquido-cristalinas en compuestos relacionados.[17]

Cloruro de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio, Cl-*1* (229), triflato de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio, OTf-*1* (255), y *p*-toluensulfonato de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio, PTS-1 (262)

Las estructuras cristalinas de los compuestos de las familias **Cl-*n***, **OTf-*n*** y **PTS-*n*** portadores del grupo metoxi terminal en el catión alquiloxifenilpirazolio (*n* = 1) presentaron algunas características semejantes, por lo que se pueden discutir de forma conjunta.

El compuesto **Cl-*1*** (figura 7.10) cristalizó en el sistema ortorrómbico, grupo espacial *Pbca*, mientras que sus homólogos **OTf-*1*** y **PTS-*1*** (figuras 7.11 y 7.12) lo hicieron en el sistema triclínico, grupo espacial *P*(–1).

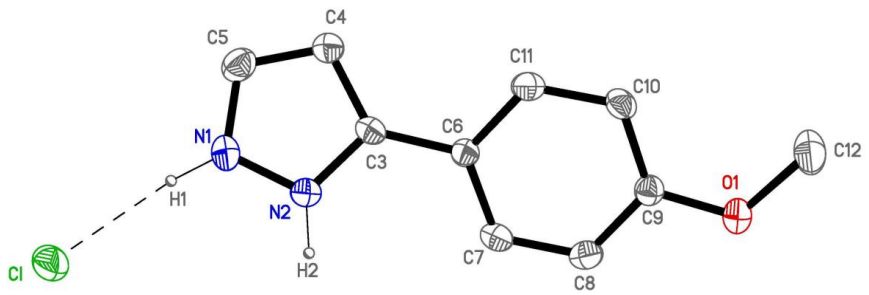


Figura 7.10 Representación ORTEP de **[$H_2pz^{R(1)}$][Cl]** (**Cl-1**) al 40 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, salvo H1 y H2, se han omitido para una mayor claridad.

Por otro lado, mientras que tanto el compuesto **Cl-*1*** como la sal **OTf-*1*** presentaron únicamente un catión y un anión en la unidad asimétrica (figuras 7.10 y 7.11), la especie **PTS-*1*** mostró tres cationes y tres aniones en la misma (figura 7.12).

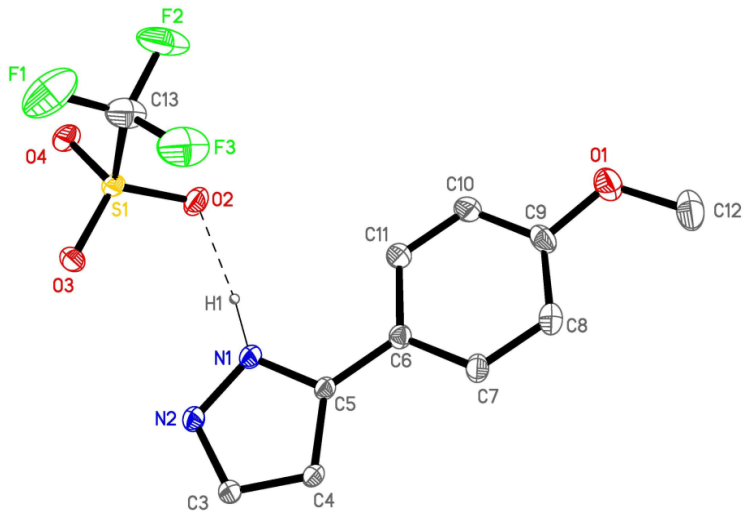


Figura 7.11 Representación ORTEP de **[$H_2pz^{R(1)}$][CF_3SO_3]** (**OTf-*1***) al 20 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto H1, se han omitido para una mayor claridad.

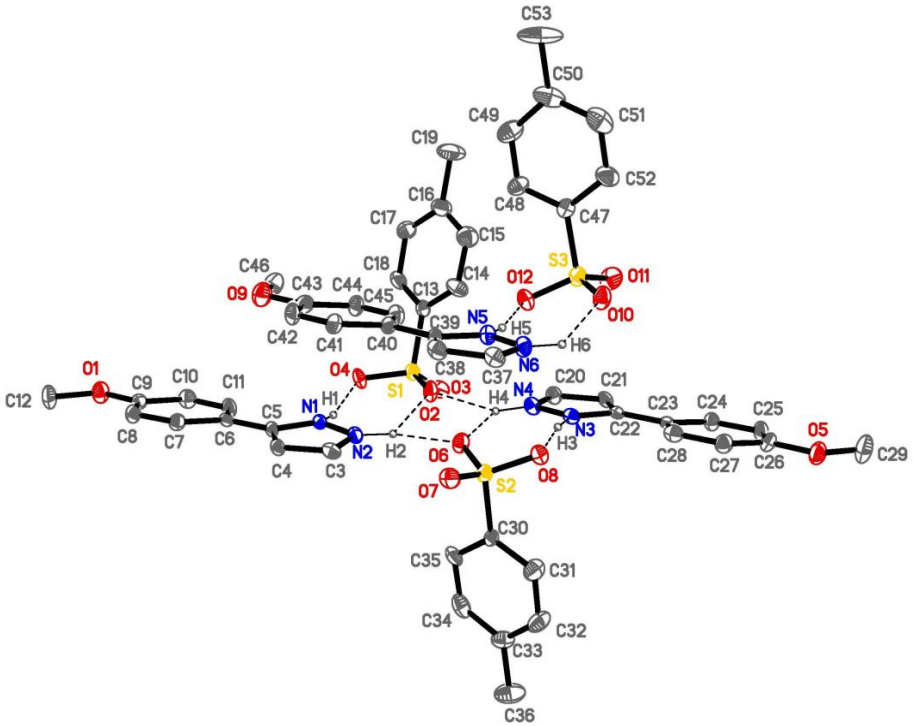


Figura 7.12 Representación ORTEP de **[$H_2pz^{R(1)}$][PTS]** (**PTS-*1***) al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto H1, H2, H3, H4, H5 y H6, se han omitido para una mayor claridad.

Tabla 7.9 Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (º) del compuesto cloruro de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio (**Cl-*1***).

N1–N2	1.348(3)	N1–N2–C3	110.2(2)
N1–C5	1.329(3)	N2–N1–C5	107.7(3)
N2–C3	1.336(3)	N2–C3–C4	106.2(3)
C3–C4	1.395(4)	N1–C5–C4	109.1(3)
C4–C5	1.365(4)	C3–C4–C5	106.7(3)
C3–C6	1.453(4)	N2–C3–C6	123.1(3)
		C4–C3–C6	130.7(3)

Tabla 7.10 Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (º) del compuesto trifluorometanosulfonato de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio (**OTf-*1***).

N1–N2	1.350(5)	N1–N2–C3	108.6(4)
N1–C5	1.349(5)	N2–N1–C5	109.3(4)
N2–C3	1.327(5)	N2–C3–C4	108.5(4)
C3–C4	1.374(6)	N1–C5–C4	106.6(4)
C4–C5	1.387(6)	C3–C4–C5	107.0(4)
C5–C6	1.456(6)	N1–C5–C6	122.3(4)
S–O (media)	1.43	C4–C5–C6	131.1(4)
		O–S–O (media)	116.1

Tabla 7.11 Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (º) del compuesto *p*-toluensulfonato de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio (**PTS-*1***).

N1–N2	1.333(5)	N1–N2–C3	109.1(5)
N1–C5	1.341(6)	N2–N1–C5	109.3(5)
N2–C3	1.331(6)	N2–C3–C4	107.7(6)
C3–C4	1.368(6)	N1–C5–C4	106.6(5)
C4–C5	1.381(7)	C3–C4–C5	107.3(5)
C5–C6	1.448(7)	N1–C5–C6	122.6(6)
N3–N4	1.347(5)	C4–C5–C6	130.8(5)
N3–C22	1.335(6)	N3–N4–C20	107.2(5)
N4–C20	1.351(6)	N4–N3–C22	111.1(5)
C20–C21	1.385(6)	N4–C20–C21	108.0(5)
C21–C22	1.384(7)	N3–C22–C21	106.5(5)
C22–C23	1.448(7)	C20–C21–C22	107.2(5)
N5–N6	1.326(6)	N3–C22–C23	123.3(6)
N5–C39	1.348(6)	C21–C22–C23	130.1(6)
N6–C37	1.325(6)	N5–N6–C37	109.8(5)
C37–C38	1.376(7)	N6–N5–C39	108.8(5)
C38–C39	1.388(7)	N6–C37–C38	108.2(6)
C39–C40	1.464(7)	N5–C39–C38	107.3(5)
S–O (media)	1.45	C37–C38–C39	105.9(5)
		N5–C39–C40	122.0(6)
		C38–C39–C40	130.7(6)
		O–S–O (media)	112.8

Las distancias y ángulos de enlace en las tres especies se encuentran dentro de los rangos esperados (tablas 7.9, 7.10 y 7.11).

En los compuestos **PTS-*1*** y **OTf-*1*** los anillos pirazolio y fenilo se encuentran prácticamente en el mismo plano, al igual que había sido observado en el derivado **BF_4-*10***. Sin embargo, ambos planos se encuentran girados 21.5(1)º entre sí en el caso del compuesto **Cl-*1***.

De nuevo se observa la alternancia entre las zonas polares y apolares, de la misma manera que la del derivado de tetrafluoroborato, con lo que se puede considerar que en las tres sales **Cl-*1***, **OTf-*1*** y **PTS-*1*** el catión $[H_2pz^{R(1)}]^+$ contiene una zona hidrofílica, formada por los grupos NH, y una hidrofóbica, constituida por el grupo metilo terminal. Adicionalmente los aniones pueden englobarse en la parte polar de las sales.

Los cationes se encuentran unidos a sus correspondientes aniones mediante enlaces de hidrógeno N – H ⋯ X (X = O para **PTS-*1*** y **OTf-*1***, Cl para **Cl-*1***), como se recopila en las tablas 7.12, 7.13 y 7.14.

Tabla 7.12 Geometría de los enlaces de hidrógeno (distancias en Å y ángulos en grados) para el compuesto cloruro de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio (**Cl-*10***).

D – H ⋯ A	d(D – H)	d(H ⋯ A)	d(D ⋯ A)	<(D – H ⋯ A)
N1 – H1 ⋯ Cl	0.92	2.11	3.019(3)	172.4
N2 – H2 ⋯ Cl [a]	0.92	2.16	3.055(2)	163.6
C4 – H4 ⋯ O1 [b]	0.93	2.57	3.32(1)	138.4

[a] $-x + 1, -y + 2, -z + 1$; [b] $x - ½, y, -z + ½$

Tabla 7.13 Geometría de los enlaces de hidrógeno (distancias en Å y ángulos en grados) para el compuesto trifluorometanosulfonato de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio (**OTf-*1***).

D – H ⋯ A	d(D – H)	d(H ⋯ A)	d(D ⋯ A)	<(D – H ⋯ A)
N1 – H1 ⋯ O2	1.05	1.76	2.791(5)	166.6
N2 – H2 ⋯ O3 [a]	1.04	1.89	2.817(5)	147.2
C4 – H4 ⋯ O4 [b]	0.93	2.46	3.38(1)	171.0

[a] $-x, -y + 1, -z + 2$; [b] $x, y + 1, z$

Tabla 7.14 Geometría de los enlaces de hidrógeno (distancias en Å y ángulos en grados) para el compuesto *p*-toluensulfonato de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio (**PTS-*1***).

D – H ⋯ A	d(D – H)	d(H ⋯ A)	d(D ⋯ A)	<(D – H ⋯ A)
N1 – H1 ⋯ O4	0.98	1.82	2.752(6)	156.7
N2 – H2 ⋯ O6	0.97	1.90	2.790(6)	151.0
N3 – H3 ⋯ O8	1.09	1.67	2.754(5)	170.3
N4 – H4 ⋯ O2	1.00	1.93	2.767(6)	140.1
N5 – H5 ⋯ O12	1.04	1.73	2.757(6)	165.3
N6 – H6 ⋯ O10 [a]	0.94	1.91	2.741(6)	146.4
C38 – H38 ⋯ O11 [b]	0.93	2.35	3.24(1)	160.4
C21 – H21 ⋯ O7 [c]	0.93	2.37	3.28(1)	163.3

[a] $-x, -y + 1, -z + 1$; [b] $x + 1, y, z$; [c] $x - 1, y, z$

De nuevo en los tres compuestos se ha establecido la formación de entidades diméricas sostenidas por la existencia de enlaces de hidrógeno N – H ⋯ X entre unidades vecinas (tablas 7.12, 7.13 y 7.14, figuras 7.13, 7.14, 7.15).

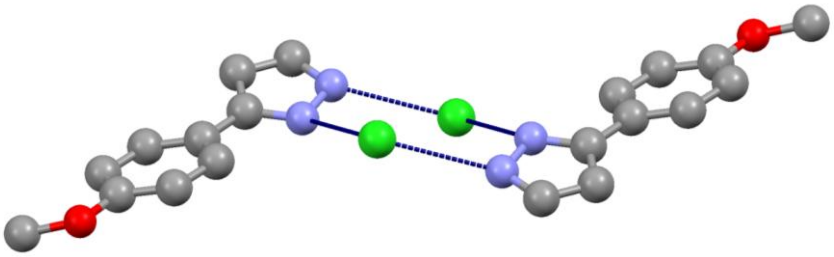


Figura 7.13 Dímero de la especie **[$H_2pz^{R(1)}$][Cl]** (**Cl-*1***) que muestra una disposición cabeza – cola de los cationes 3-(4'-metoxifenil)pirazolio.

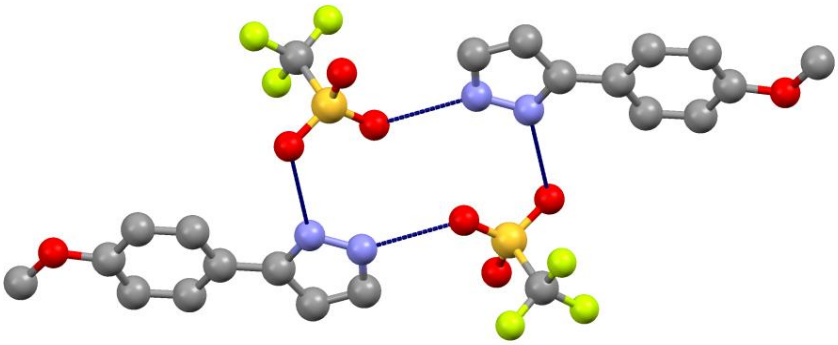


Figura 7.14 Dímero de la especie **[$H_2pz^{R(1)}$][CF_3SO_3]** (**OTf-*1***) que muestra una disposición cabeza – cola de los cationes 3-(4'-metoxifenil)pirazolio.

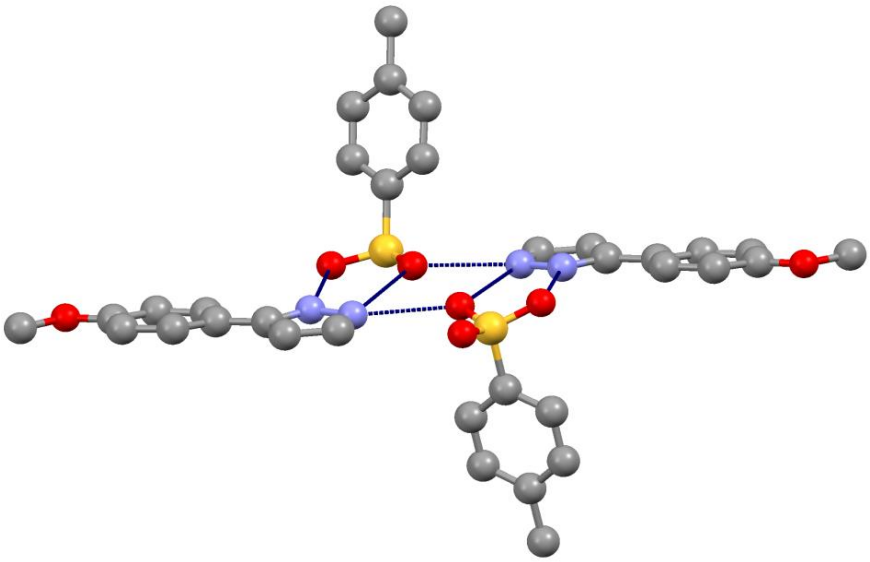


Figura 7.15 Dímero de la especie **[$H_2pz^{R(1)}$][PTS]** (**PTS-*1***) que muestra una disposición cabeza – cola de los cationes 3-(4'-metoxifenil)pirazolio.

Los empaquetamientos cristalinos de los compuestos **OTf-*1*** y **PTS-*1***, sin embargo, difieren del observado para la sal **Cl-*1***. Así, a partir de interacciones de enlace de hidrógeno C – H ⋯ O se definen columnas de dímeros para los primeros, (tablas 7.13 y 7.14), y un ordenamiento 2D para el último (tabla 7.12).

Las columnas de dímeros en las sales **OTf-*1*** y **PTS-*1*** se disponen en capas en los planos *ab* y *ac*, respectivamente (figuras 7.16 y 7.17). En dichas capas se pueden visualizar columnas de zonas hidrofílicas (formadas por filas de las cabezas de los cationes pirazolio junto con filas del grupo SO_3 de los aniones triflato o *p*-toluensulfonato). Los fragmentos restantes, CF_3 o $C_6H_4CH_3$ se localizan a cada lado de la columna, apuntando en direcciones opuestas y giradas respecto del plano de la capa.

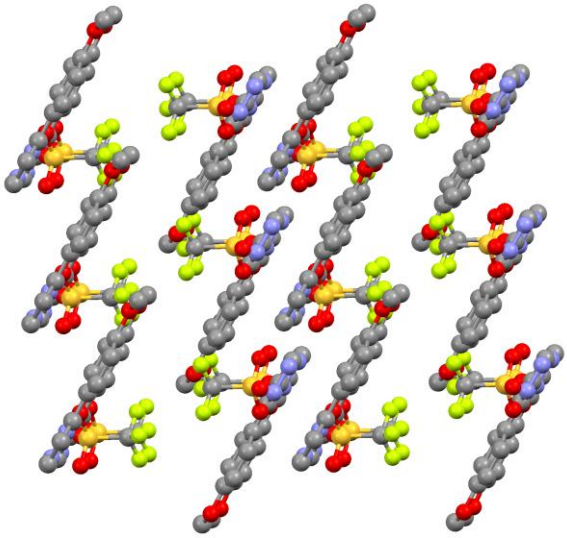


Figura 7.16 Empaquetamiento cristalino de **[$H_2pz^{R(1)}$][CF_3SO_3]** (**OTf-*1***) en el plano *ac*.

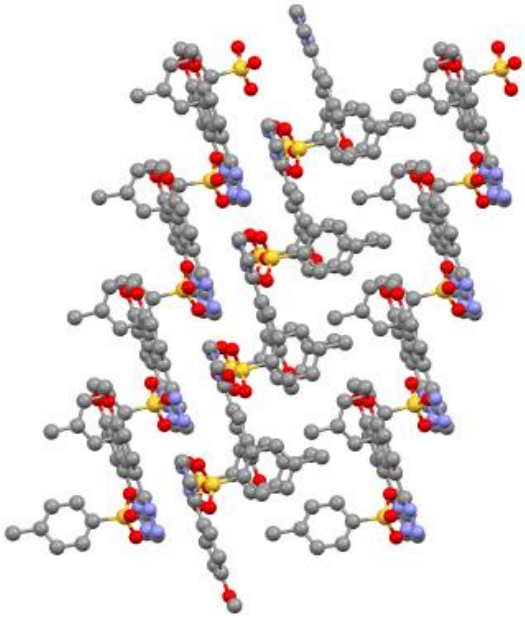


Figura 7.17 Empaquetamiento cristalino de **[$H_2pz^{R(1)}$][PTS]** (**PTS-*1***) en el plano *bc*.

En el compuesto **Cl-*1***, como ya se ha mencionado, el catión $[H_2pz^{R(1)}]^+$ exhibe las mismas características estructurales que en las sales **OTf-*1*** y **PTS-*1***, excepto por el mayor ángulo diedro entre los dos anillos presentes en el mismo. Cada catión se encuentra unido por un enlace de hidrógeno a través del grupo NH con su correspondiente anión Cl^-, y de nuevo enlazado mediante enlaces de hidrógeno a una unidad pirazólica vecina, lo que genera dímeros en los que los dos enlaces Cl ⋯ N son prácticamente idénticos (figura 7.13 y tabla 7.12).

Sin embargo, en este caso, a diferencia de lo observado en las estructuras de los compuestos **OTf-*1*** y **PTS-*1***, cada dímero se encuentra rodeado por otros cuatro, y enlazado a ellos por interacciones débiles de enlace de hidrógeno C – H ⋯ O de 3.3 Å (tabla 7.12) entre el átomo de carbono central del anillo pirazolio y el átomo de oxígeno del grupo metoxi, generando una capa corrugada que se extiende en el plano *ac* (figura 7.18). Las capas están separadas respecto de las vecinas por una distancia de 5.4 Å, y no se encontraron interacciones entre las mismas.

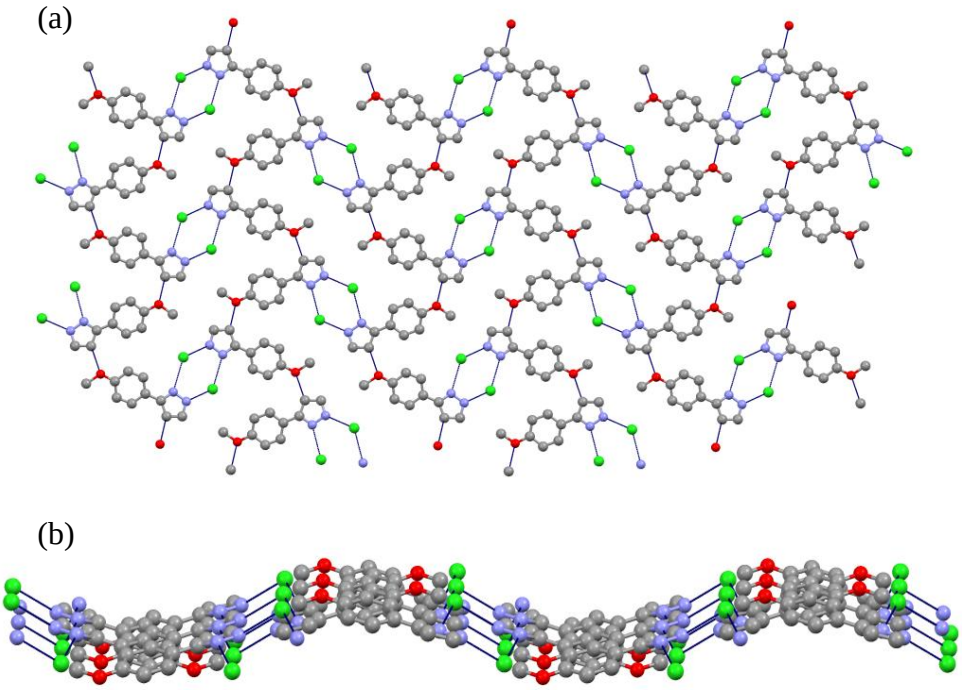


Figura 7.18 Empaquetamiento cristalino de **[$H_2pz^{R(1)}$][Cl]** (**Cl-*1***): Vista de la estructura 2D en el plano *ac* (**a**) y *bc* (**b**).

Cabe destacar, finalmente, que el ordenamiento lamelar potencialmente 2D de la sal cloruro de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio contrasta notablemente con el de las sales relacionadas que contienen los aniones BF_4^-, OTf y PTS, que exhibieron una distribución en capas de columnas de aniones y cationes, y en las cuales las distancias intercapa fueron más largas para los contraiones más voluminosos, OTf y PTS.

Perrenato de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio, ReO_4-*1* (242)

Finalmente, en relación a la estructura cristalina del compuesto **ReO_4-*1***, hay que destacar que ésta presentó características estructurales diferentes a las de todas las anteriores, con lo que se describe a continuación de forma separada.

Dicho compuesto cristalizó en el sistema ortorrómbico, grupo espacial $P2_12_12_1$. La unidad asimétrica contiene un catión $[H_2pz^{R(1)}]^+$ independiente cristalográficamente y un anión ReO_4^- (figura 7.19).

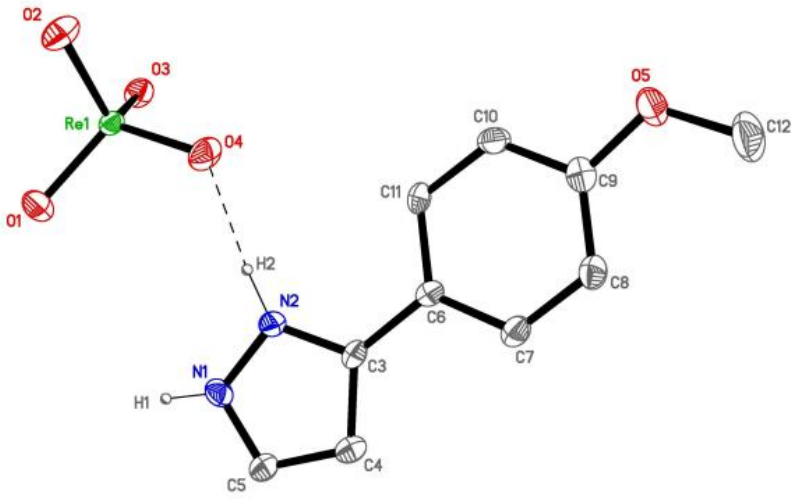


Figura 7.19 Representación ORTEP de **$[H_2pz^{R(1)}][ReO_4]$** (**ReO_4-1)** al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, salvo H1 y H2, se han omitido para una mayor claridad.

Las distancias y ángulos de enlace del catión orgánico se encuentran en el intervalo esperado (tabla 7.15), y son comparables a las encontradas en las estructuras comentadas previamente.

Tabla 7.15 Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (º) del compuesto perrenato de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio (**ReO_4-*1***).

N1–N2	1.348(6)	N1–N2–C3	110.3(4)
N1–C5	1.310(6)	N2–N1–C5	107.9(5)
N2–C3	1.341(6)	N2–C3–C4	106.1(4)
C3–C4	1.405(7)	N1–C5–C4	110.0(5)
C4–C5	1.377(8)	C3–C4–C5	105.6(5)
C3–C6	1.464(7)	N2–C3–C6	122.8(4)
Re–O (media)	1.72	C4–C3–C6	131.1(5)
		O–Re–O (media)	109.5

De igual manera que en las demás sales, cada catión se encuentra fuertemente enlazado a su anión ReO_4^- por enlaces de hidrógeno. Sin embargo, en este caso no se formaron dímeros como en las sales previamente descritas, sino que se observó una estructura supramolecular unidimensional formada por dobles cadenas establecidas por apilamiento de aniones y cationes, a lo largo del eje *a*, a través de enlaces de hidrógeno N – H ⋯ O que implican a los dos grupos NH de cada catión y dos átomos de oxígeno de cada anión (tabla 7.16).

Tabla 7.16 Geometría de los enlaces de hidrógeno (distancias en Å y ángulos en grados) para el compuesto perrenato de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio (**OTf-*1***).

D – H ⋯ A	d(D – H)	d(H ⋯ A)	d(D ⋯ A)	<(D – H ⋯ A)
N2 – H2 ⋯ O4	0.90	1.88	2.751(6)	163.2
N1 – H1 ⋯ O3 [a]	0.96	1.78	2.703(6)	160.2
C5 – H5 ⋯ O3 [b]	0.93	2.44	3.20(1)	138.1

[a] $x + ½, –y + ½, –z$; [b] $x, y + 1, z$

En cada doble cadena, los cationes se disponen de forma que los grupos metoxifenilo sustituyentes alternan su orientación, dando lugar a una cadena con estructura *herringbone* (espiga) (figura 7.20).

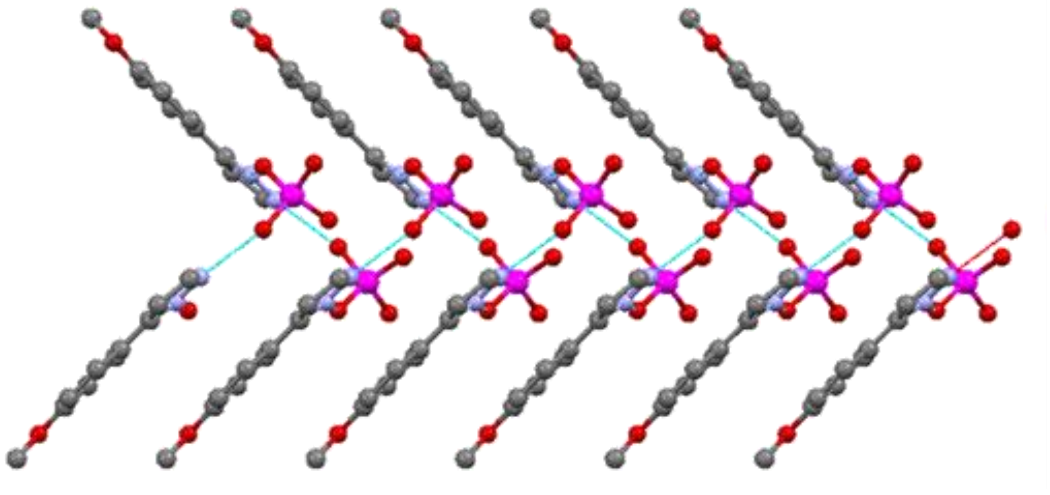


Figura 7.20 Doble cadena en la especie **[$H_2pz^{R(1)}$][ReO_4]** (**ReO_4-1)** a lo largo del eje *a*.

Adicionalmente, se puede considerar una ordenación molecular en bicapa en el plano *ab*, establecida a partir de nuevas interacciones débiles de enlace de hidrógeno C – H ⋯ O entre cadenas (tabla 7.16, figura 7.21).

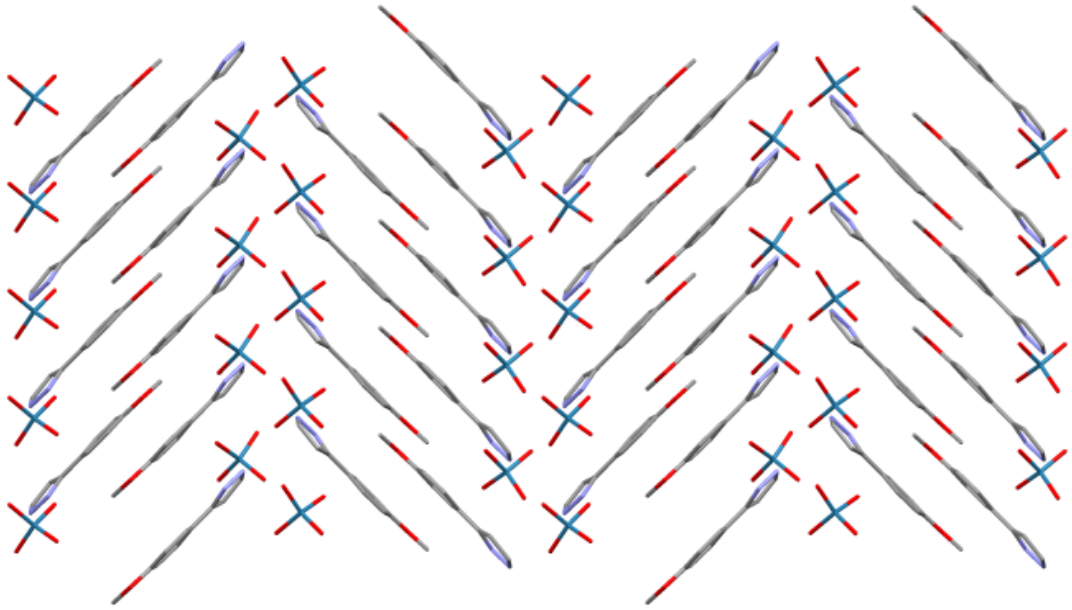


Figura 7.21 Empaquetamiento cristalino de **[$H_2pz^{R(1)}$][ReO_4]** (**ReO_4-*1***) en el plano *ac*.

Finalmente, mencionar que los cationes se orientan de forma que el ángulo adoptado entre el plano de la bicapa y el plano de los anillos fenilo es de 44.6º. El grosor de la bicapa es de 15 Å mientras que la distancia encontrada entre bicapas vecinas es de 12.5 Å, lo que sugiere una cierta interpenetración de las mismas.

Aspectos relevantes del estudio estructural

– Del estudio estructural descrito para las sales de pirazolio, cabe destacar como rasgos fundamentales la segregación de las zonas hidrofílicas e hidrofóbicas y la presencia de enlaces de hidrógeno.

– Por extrapolación de estos resultados a las sales análogas con cationes portadores de cadenas alquílicas extensas (n = 8 – 18), se puede considerar también la formación de estructuras en capas para las sales de BF_4^-, Cl^- y ReO_4^-. Este ordenamiento se considera relacionado con el orden supramolecular de las fases fluidas observado en las sales mencionadas.

– Sin embargo, el tamaño y la morfología del anión ha jugado también un papel relevante, de modo que los más voluminosos, OTf y PTS, deberían conducir a estructuras en capas en las que las zonas hidrofílicas, al quedar más separadas, dificultan la consecución de interacciones que estabilizarían las potenciales mesofases, que, de hecho, no se producen en estos casos.

7.4 Estudio térmico y determinación del comportamiento líquido-cristalino

Como en casos anteriores, el comportamiento térmico de todos los nuevos compuestos iónicos fue examinado mediante microscopía óptica de luz polarizada (MOP) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), así como por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable en algunos compuestos representativos de cada serie de sales.

Las temperaturas de transición de fase y sus correspondientes valores de entalpía se recopilan en las tablas 7.17 y 7.18.

Los derivados de todas las series exhiben un rico polimorfismo, relacionado con la presencia de varias fases cristalinas, así como mesofases en algunas de las series.

Compuestos OTf-*n* y PTS-*n*

Ninguna de las sales de pirazolio que incluyen triflato o *p*-toluensulfonato como contraiones exhibieron mesomorfismo. En la observación por MOP se mostró, tras diversas transiciones sólido – sólido, la fusión directa al líquido isotrópico desde la última fase sólida. En el enfriamiento tuvo lugar la cristalización del líquido isotrópico. Los termogramas de DSC son coherentes con estos resultados (figura 7.22).

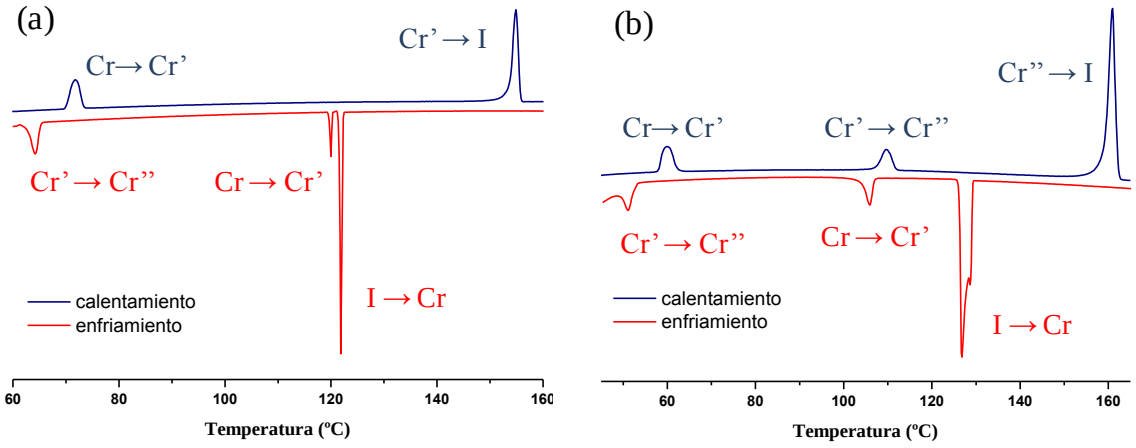


Figura 7.22 Termogramas de DSC de los compuestos **OTf-*8*** (**a**) y **PTS-*8*** (**b**).

Las temperaturas de transición de fase junto con sus entalpías en el calentamiento para los compuestos de las series **OTf-*n*** y **PTS-*n*** se recopilan en la tabla 7.17.

Tabla 7.17 Transiciones de fase para las especies de tipo **OTf-*n*** y **PTS-*n*** determinadas por DSC.

Compuesto	Transición[a]	T[b] / ºC	ΔH / kJ mol^{-1}	Compuesto	Transición[a]	T[b] / ºC	ΔH / kJ mol^{-1}
OTf-*8*	Cr → Cr'	72	13.0	**PTS-*8***	Cr → Cr'	60	6.2
	Cr' → I	155	27.1		Cr' → Cr''	110	4.4
					Cr'' → I	161	27.8
OTf-*10*	Cr → Cr'	83	7.4	**PTS-*10***	Cr → Cr'	64	7.6
	Cr' → Cr''	86	4.6		Cr' → Cr''	113	5.9
	Cr'' → Cr'''	110	2.6		Cr'' → Cr'''	125	2.6
	Cr''' → I	146	17.4		Cr''' → I	151	23.8
OTf-*12*	Cr → Cr'	100	9.9	**PTS-*12***	Cr → Cr'	70	12.1
	Cr' → Cr''	106	5.8		Cr' → Cr''	111	3.3
	Cr'' → I	142	23.7		Cr'' → Cr'''	117	11.9
					Cr''' → I	148	39.1
OTf-*14*	Cr → Cr'	81	3.1	**PTS-*14***	Cr → Cr'	77	17.1
	Cr' → Cr''	107	12.5		Cr' → Cr''	113	2.0
	Cr'' → I	132	23.9		Cr'' → Cr'''	123	10.0
					Cr''' → I	147	17.3
OTf-*16*	Cr → Cr'	115	20.1	**PTS-*16***	Cr → Cr'	87	22.7
	Cr' → I	135	40.3		Cr' → Cr''	124	16.9
					Cr'' → I	149	25.4
OTf-*18*	Cr → Cr'	89	4.8	**PTS-*18***	Cr → Cr'	90	2.5
	Cr' → Cr''	116	16.9		Cr' → Cr''	94	22.2
	Cr'' → I	127	18.5		Cr'' → Cr'''	124	15.4
					Cr''' → I	144	14.6

[a] En el calentamiento; Cr = fase sólida, I = líquido isotrópico. [b] Temperatura del onset DSC.

En ambas series, las temperaturas de fusión disminuyen con el incremento de la longitud de la cadena alquílica (figura 7.23), lo que sugiere una mayor dificultad para lograr un empaquetamiento efectivo en la fase sólida cuando los compuestos presentan estas características.

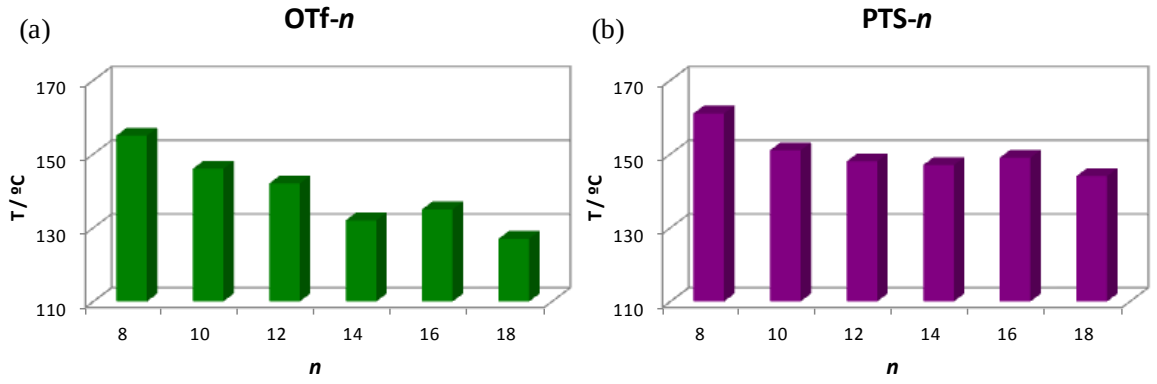


Figura 7.23 Temperaturas de fusión de los compuestos de las series **OTf-*n*** (**a**) y **PTS-*n*** (**b**).

Compuestos Cl-*n*, BF_4-*n*, ReO_4-*n* y SbF_6-*n*

Contrariamente a los anteriores derivados, todos los compuestos de pirazolio que contienen cloruro, tetrafluoroborato, perrenato o hexafluoroantimoniato como contraión exhibieron comportamiento cristal líquido enantiotrópico, con la excepción del derivado **Cl-*8***, en cuyo caso la mesofase sólo fue observada en el enfriamiento, indicando su naturaleza monotrópica.

Las mesofases fueron identificadas como SmA en base a las texturas ópticas observadas al microscopio de luz polarizada. Durante el enfriamiento, tuvo lugar la formación de *bâtonnets* a partir del líquido isotrópico, que evolucionaron a una textura *fan-shaped* (figuras 7.24a, 7.24b y 7.24c). En el calentamiento, la textura en estelas oleaginosas formada al presionar la preparación (figura 7.24d) confirmó también la identificación de la mesofase.

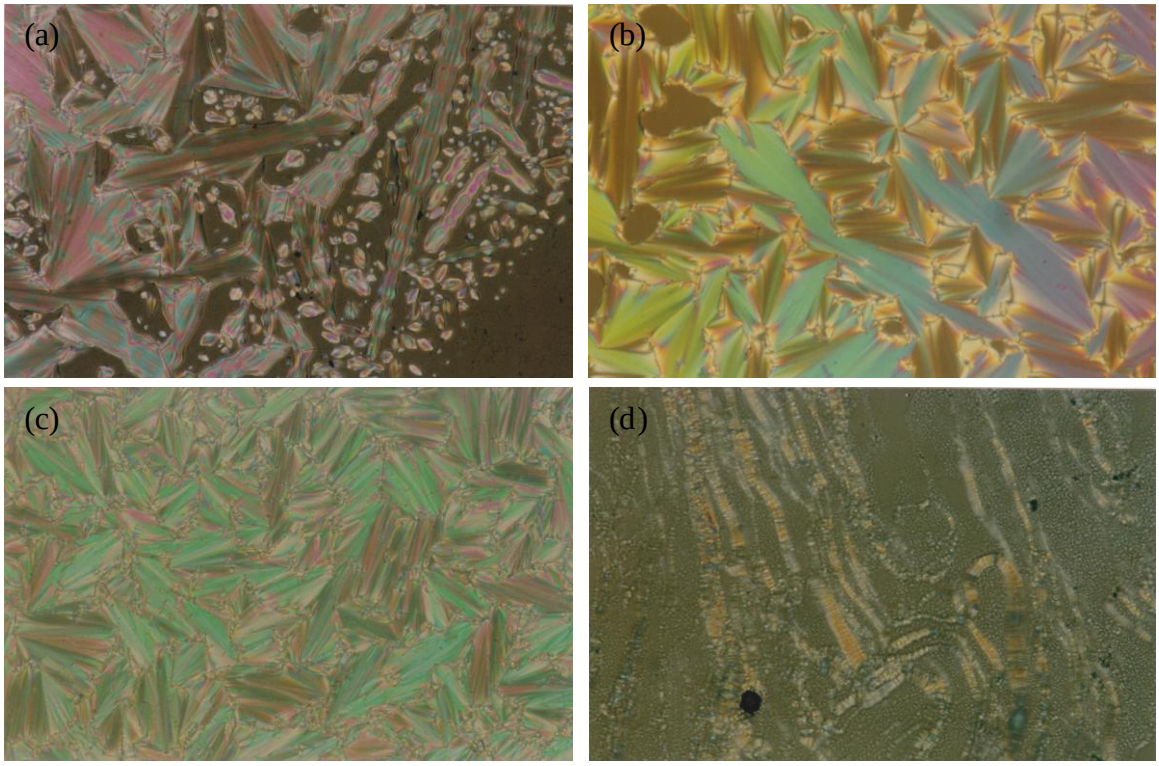


Figura 7.24 Micrografías bajo luz polarizada mostrando las mesofases SmA de los compuestos **BF_4-*8*** a 102 ºC en el enfriamiento (**a**), **ReO_4-*12*** a 195 ºC en el enfriamiento (**b**), **SbF_6-*18*** a 138 ºC en el enfriamiento (**c**) y **Cl-*18*** a 147 ºC en el calentamiento (**d**).

Los termogramas de DSC fueron, en general, coherentes con las observaciones de MOP, y mostraron, en el calentamiento, dos picos endotérmicos correspondientes a la fusión y el *clearing*, así como algunos adicionales debidos a las transiciones sólido – sólido. Así mismo, los picos exotérmicos registrados en el enfriamiento se corresponden con los procesos inversos.

A modo de ejemplo representativo se incluyen en la figura 7.25 los termogramas de un compuesto de cada serie.

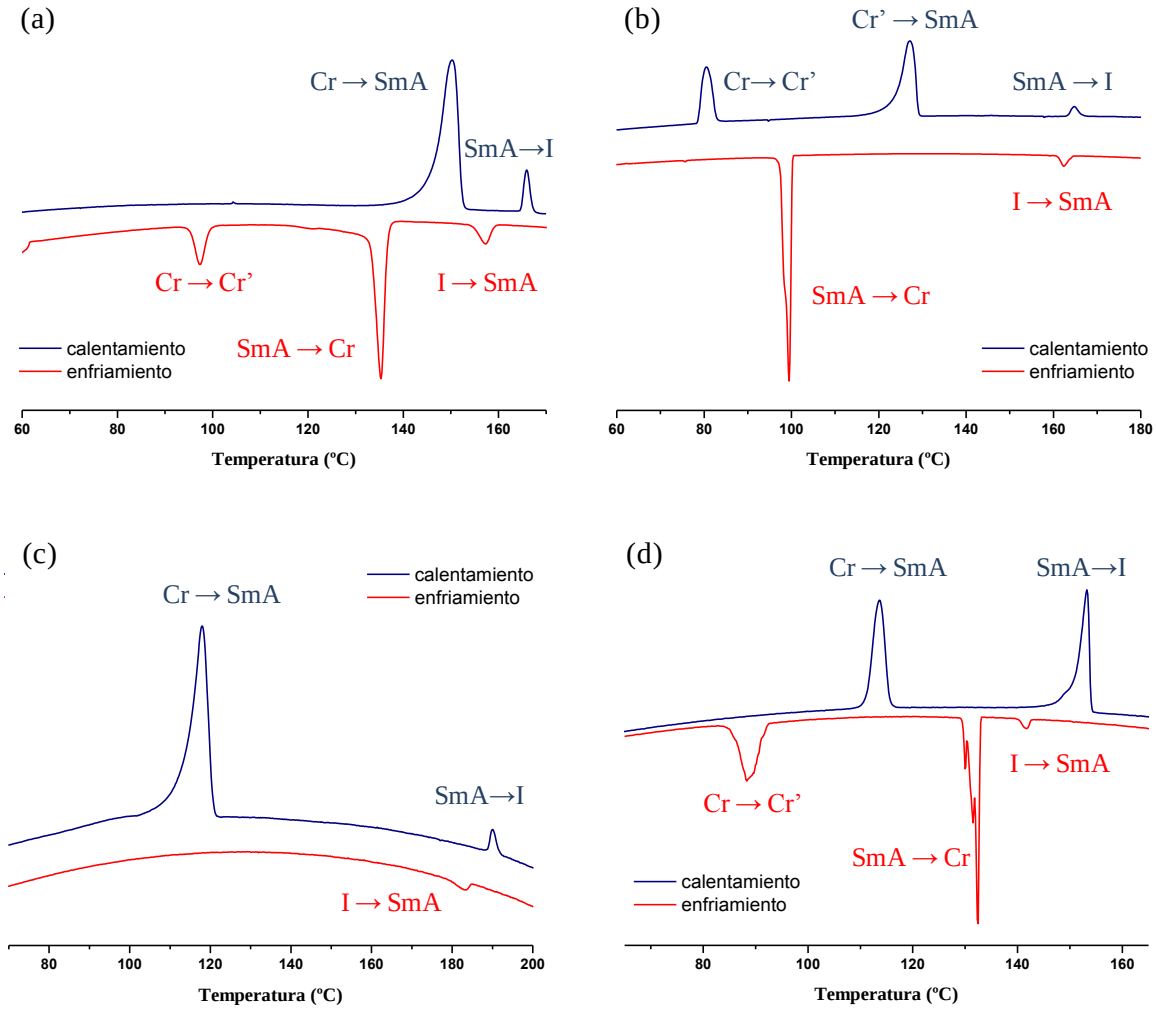


Figura 7.25 Termogramas de DSC de los compuestos **Cl-*10*** (**a**), **BF_4-*10*** (**b**), **ReO_4-*10*** (**c**) y **SbF_6-*12*** (**d**).

En términos generales, los termogramas de todas las sales mesomórficas de las cuatro series exhibieron un patrón similar en el ciclo completo de calentamiento/enfriamiento, con la excepción de los de las especies **ReO_4-*10***, **ReO_4-*12*** y **ReO_4-*14***, en los que no se registró el pico correspondiente a la solidificación a partir de la mesofase. Dicho proceso tampoco fue observado por MOP en las condiciones habituales empleadas.

Por ello, se llevaron a cabo nuevos experimentos de MOP, DSC y difracción de rayos X a efectos de lograr determinar la solidificación de las mismas.

En primer lugar, se volvieron a registrar termogramas de los compuestos **ReO_4-*10***, **ReO_4-*12*** y **ReO_4-*14***, calentando únicamente hasta sobrepasar la temperatura de fusión y enfriando desde ésta. De esta manera fue posible observar, en el segundo ciclo de calentamiento, un pico exotérmico que se relaciona con la transición mesofase – sólido,

en acuerdo con la solidificación observada en el microscopio al seguir el mismo ciclo térmico que para el registro del termograma.

La tabla 7.18 recopila los datos térmicos de todas las sales mesomórficas estudiadas en este capítulo.

Tabla 7.18 (a) Transiciones de fase para las especies de las series **Cl-*n*** y **BF_4-*n*** determinadas por DSC y MOP.

Compuesto	Transición[a]	T^b / ºC	ΔH / kJ mol^{-1}	Compuesto	Transición[a]	T^b / ºC	ΔH / kJ mol^{-1}
Cl-*8*	Cr → I	150	30.6	**BF_4-*8***	Cr → SmA	86	17.0
	I → SmA	150	–2.4		SmA → I	110	1.0
	SmA → Cr	139	–14.7		I → SmA	106	–1.0
					SmA → Cr	80[c]	
Cl-*10*	Cr → SmA	150	23.1	**BF_4-*10***	Cr → Cr'	80	12.7
	SmA → I	166	2.1		Cr' → SmA	123	25.2
	I → SmA	157	–1.6		SmA → I	165	1.4
	SmA → Cr	135	–12.5		I → SmA	162	–1.5
	Cr → Cr'	97	–3.0		SmA → Cr	100	–31.4
Cl-*12*	Cr → SmA	144	27.1	**BF_4-*12***	Cr → Cr'	91	10.8
	SmA → I	170	1.9		Cr' → SmA	122	23.8
	I → SmA	168	–1.7		SmA → I	182	1.0
	SmA → Cr	133	–21.4		I → SmA	181	–1.0
					SmA → Cr	87	–33.8
Cl-*14*	Cr → SmA	140	32.8	**BF_4-*14***	Cr → Cr'	98	13.5
	SmA → I	170	1.5		Cr' → SmA	122	28.6
	I → SmA	162	–1.1		SmA → I	187	1.0
	SmA → Cr	128	–16.5		I → SmA	186	–0.9
	Cr → Cr'	99	–4.4		SmA → Cr	91	–39.2
Cl-*16*	Cr → SmA	140	41.0	**BF_4-*16***	Cr → SmA	104	62.3
	SmA → I	167	1.7		SmA → I	179	0.4
	I → SmA	148	–0.8		I → SmA	175	–0.7
	SmA → Cr	123	–14.0		SmA → Cr	90	–53.5
	Cr → Cr'	105	–8.7		Cr → Cr'	78	–2.2
Cl-*18*	Cr → SmA	138	43.7	**BF_4-*18***	Cr → SmA	102	63.7
	SmA → I	166	1.3		SmA → I	162	0.2
	I → SmA	158	–0.8		I → SmA	144	–0.2
	SmA → Cr	129	–25.3		SmA → Cr	81	–69.7
	Cr → Cr'	103	–5.7				

[a] Cr = fase sólida, SmA = mesofase esméctica A , I = líquido isotrópico. [b] Temperatura del onset DSC. [c] Detectada por MOP.

Tabla 7.18 (b) Transiciones de fase para las especies de las series **ReO_4-*n*** y **SbF_6-*n*** determinadas por DSC y MOP.

Compuesto	Transición[a]	T[b] / ºC	ΔH / kJ mol^{-1}	Compuesto	Transición[a]	T[b] / ºC	ΔH / kJ mol^{-1}
ReO_4-*8*	Cr → Cr'	124	27.2	**SbF_6-*8***	Cr → Cr'	100	0.2
	Cr' → SmA	155	23.2		Cr '→ Cr''	112	0.2
	SmA → I	164	2.0		Cr'' → SmA	147	11.8[e]
	I → SmA	162	–2.0		SmA → I		
	SmA → Cr	113	–22.8		I → SmA	144	–0.6
					SmA → Cr	80	–3.1
ReO_4-*10*	Cr → SmA	118	44.0	**SbF_6-*10***	Cr → Cr'	91	2.8
	SmA → I	190	1.7		Cr '→ Cr''	104	20.0
	I → SmA	183	–0.9		Cr'' → SmA	151	17.6[e]
	SmA → Cr	64[d]	–28.3		SmA → I		
					I → SmA	144	–14.2[e]
					SmA → Cr		
					Cr → Cr'	91	–18.7
ReO_4-*12*	Cr → SmA	118	53.6	**SbF_6-*12***	Cr → Cr'	114	25.1
	SmA → I	208	1.1		Cr' → SmA	153	26.8[e]
	I → SmA	206	–0.7		SmA → I		
	SmA → Cr	78	–40.3[a]		I → SmA	142	–1.3
	Cr → Cr'				SmA → Cr	132	–25.1
					Cr → Cr'	88	–19.1
ReO_4-*14*	Cr → SmA	114	43.0	**SbF_6-*14***	Cr → Cr'	113	31.3
	SmA → I	195	0.6		Cr' → SmA	144	27.9
	I → SmA	189	–0.5		SmA → I	166	1.0
	SmA → Cr	70	–38.8		I → SmA	155	–0.4
					SmA → Cr	100	–16.1
					Cr → Cr'	87	–13.2
ReO_4-*16*	Cr → Cr'	87	3.6	**SbF_6-*16***	Cr → Cr'	118	49.4[e]
	Cr' → SmA	112	45.0		Cr' → SmA	129	
	SmA → I	162	0.6		SmA → I	209	desc.[f]
	I → SmA	162	–0.5				
	SmA → Cr	108	–7.4				
	Cr → Cr'	61	–23.9				
ReO_4-*18*	Cr → SmA	113	67.4	**SbF_6-*18***	Cr → Cr'	121	72
	SmA → I	148	0.3		Cr' → SmA	132	
	I → SmA	147	–0.2		SmA → I	199	0.5
	SmA → Cr	104	–10.5		I → SmA	175	–0.5
	Cr → Cr'	78	–25.4		SmA → Cr	99	–37.9

[a] Cr = fase sólida, SmA = mesofase esméctica A , I = líquido isotrópico. [b] Temperatura del onset DSC. [c] Detectada por MOP.
[d] La solidificación se observó durante el segundo calentamiento. [e] Procesos solapados. [f] Descomposición parcial del compuesto.

La evidente lentitud de la mencionada transición de fase motivó la realización de un segundo experimento. Así, se llevó a cabo un nuevo seguimiento en el microscopio de la sal **ReO_4-*12*** empleando condiciones diferentes a las habituales. Éstas consistieron en controlar el enfriamiento a una velocidad de 1 ºC/min, y mantener la temperatura constante durante varias horas tras cada rampa de 20 ºC. Así, después de 18 horas a 90 ºC se pudo lograr observar la aparición de la fase sólida. Por otra parte, una nueva muestra del mismo compuesto fue calentada hasta alcanzar la fase isotrópica, y a continuación *quencheada* a temperatura ambiente, lo que dio lugar a una fase sólida subenfriada que mantiene la textura característica de la mesofase.

Estudio térmico comparativo

A efectos de establecer los factores que determinan la optimización del comportamiento líquido-cristalino de las sales estudiadas, se procedió a comparar los resultados del estudio térmico de las distintas familias de sales. Se describe, en primer lugar, el de cada familia de forma individual y a continuación se analizan de forma conjunta los factores que influyen en las diferencias observadas en el mesomorfismo.

En la figura 7.26 se muestra una representación gráfica de las temperaturas de transición de fase e intervalos de existencia de las mesofases para los compuestos de cada serie en función de la longitud de la cadena alquílica.

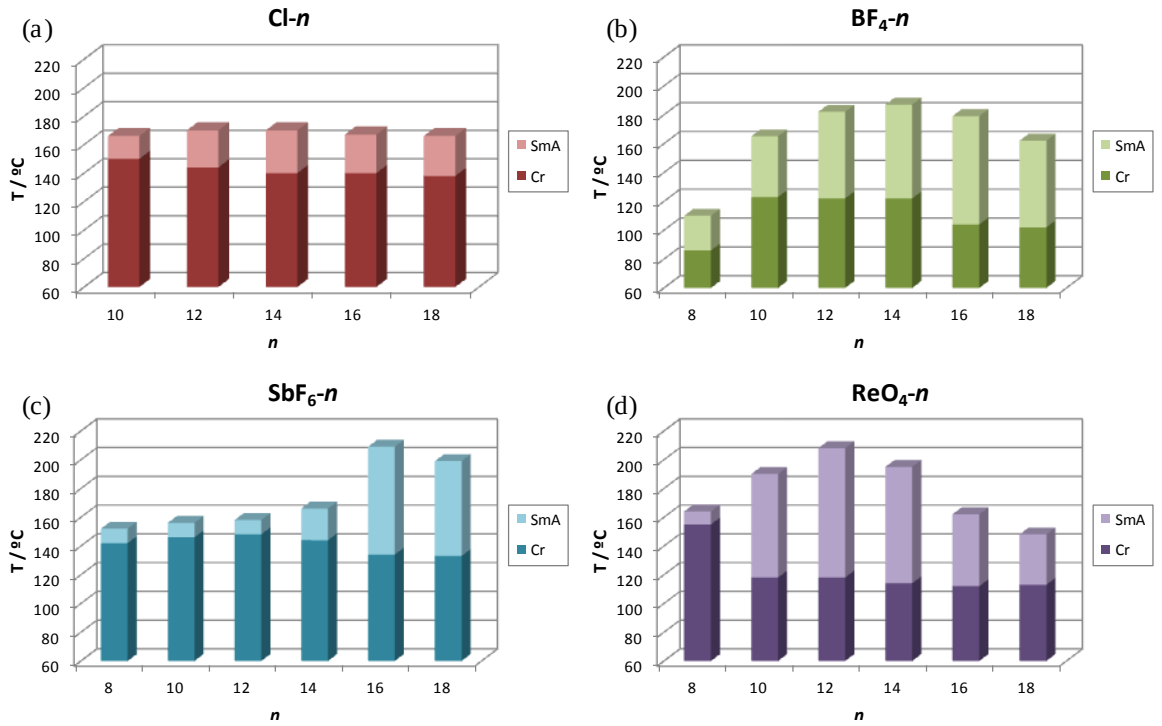


Figura **7.26** Diagramas de barras que representan los intervalos de estabilidad de la fase sólida y la mesofase SmA en función de la longitud alquílica del catión para los compuestos de las series **Cl-*n*** (**a**), **BF_4-*n*** (**b**), **SbF_6-*n*** (**c**) y **ReO_4-*n*** (**d**).

Cl-*n*: Todas las sales de tipo cloruro de pirazolio exhiben un comportamiento líquido-cristalino enantiotrópico con la excepción de la especie **Cl-*8***, en cuyo caso la mesofase es monotrópica. Las temperaturas de fusión y *clearing* mostraron únicamente ligeras variaciones al incrementar la longitud de la cadena alquílica entre n = 10 y n = 14, para a continuación disminuir en las sales **Cl-*16*** y **Cl-*18***. Así, el mejor intervalo de existencia de la mesofase se encontró para **Cl-*14*** (figura 7.26a).

BF_4-*n*: En esta serie, las temperaturas de fusión de los compuestos son menores que las correspondientes de las sales análogas de Cl^-. El compuesto **BF_4-*8*** muestra la menor temperatura para la formación de la mesofase, mientras que, éstas no son excesivamente dependientes de la longitud de la cadena alifática del catión para n = 10, 12, 14 aunque se observa una ligera tendencia a su descenso en los compuestos con n = 16, 18. Por el contrario, las temperaturas de *clearing* sí se incrementan notablemente, alcanzando su máximo para el derivado **BF_4-*14***. En consecuencia, el mejor rango de estabilidad es mostrado por la sal **BF_4-*16*** (figura 7.26b).

ReO_4-*n*: Las temperaturas de fusión de las sales de perrenato son ligeramente inferiores que las de sus homólogos de tetrafluoroborato, y siguen, en general la misma tendencia dentro de la serie. También las temperaturas de *clearing* siguen las mismas variaciones, determinando que el compuesto **ReO_4-*12*** es el que alcanza el mayor intervalo de estabilidad de la mesofase (figura 7.26d).

SbF_6-*n*: En esta serie, las temperaturas de transición de fase son, en general, semejantes a la de los cloruros análogos, aunque se destaca la notable expansión del rango de estabilidad de la mesofase alcanzada hacia el final de la serie, debido al descenso de las temperaturas de fusión y el aumento de las de *clearing*, lo que implica que los mejores resultados son logrados para los compuestos portadores de cadenas más extensas, **SbF_6-*16*** y **SbF_6-*18*** (figura 7.26c).

Los resultados mencionados se pueden evaluar desde dos puntos de vista, por un lado analizando el efecto del contraión, y por otro el de la longitud de la cadena alifática.

- Al considerar el **efecto del contraión**, se establece que tanto su geometría como su tamaño son determinantes para la modulación del mesomorfismo.

  Los aniones de forma esférica o quasi-esférica, Cl^- y SbF_6^- dieron lugar a las mayores temperaturas de fusión de sus sales **Cl-*n*** y **SbF_6-*n***, hecho coherente con un empaquetamiento más efectivo en la fase sólida, mientras que el efecto contrario ocurre con los aniones tetraédricos BF_4^- y ReO_4^-. Por otra parte, el tamaño del anión parece ser también influyente, dado que los más voluminosos dieron lugar, en general, a los

valores más bajos. Teniendo en cuenta ambos efectos, para un catión determinado las temperaturas de fusión dependen del anión en el orden $ReO_4^- \leq BF_4^- < SbF_6^- < Cl^-$.

En lo que concierne a las temperaturas de *clearing*, la forma del anión también fue determinantes. Las sales **Cl-*n*** y **SbF_6-*n***, que contienen aniones esféricos o pseudo-esféricos, exhiben, en términos generales, menores temperaturas que aquéllas que contienen aniones tetraédricos, **BF_4-*n*** y **ReO_4-*n***. Este resultado sugiere que, para los primeros se produce un incremento de las repulsiones intercatiónicas en la mesofase. En los segundos, sin embargo, el mayor tamaño del anión ReO_4^- debería disminuir dichas repulsiones al impedir la proximidad intercatiónica y así incrementar la temperatura de *clearing*. Esta propuesta sólo se ha observado en las sales con cationes de cadena alquílicas de hasta 14 átomos de carbono, como se justifica más adelante.

- En lo relativo a la influencia de la **longitud de la cadena alquílica**, se han podido establecer dos comportamientos diferentes.

En primer lugar, mencionar que los compuestos que contienen cadenas alquílicas de 8 átomos de carbono en el catión pirazolio parecen desviarse de la tendencia general, como se pone de manifiesto por el comportamiento monotrópico del derivado **Cl-*8*** o los estrechos intervalos de existencia de la mesofase de las sales **BF_4-*8*** y **ReO_4-*8*** en comparación con el del resto de especies de sus respectivas series.

Estos resultados sugieren que para alcanzar las fuerzas intermoleculares suficientes para lograr un buen comportamiento mesomórfico, la longitud de la cadena alquílica debe ser superior a 8 átomos de carbono. En los compuestos restantes, las temperaturas de fusión parecen estar gobernadas por la forma y tamaño del anión, mientras que las de *clearing* dependen adicionalmente de la longitud de la cadena alquílica del catión.

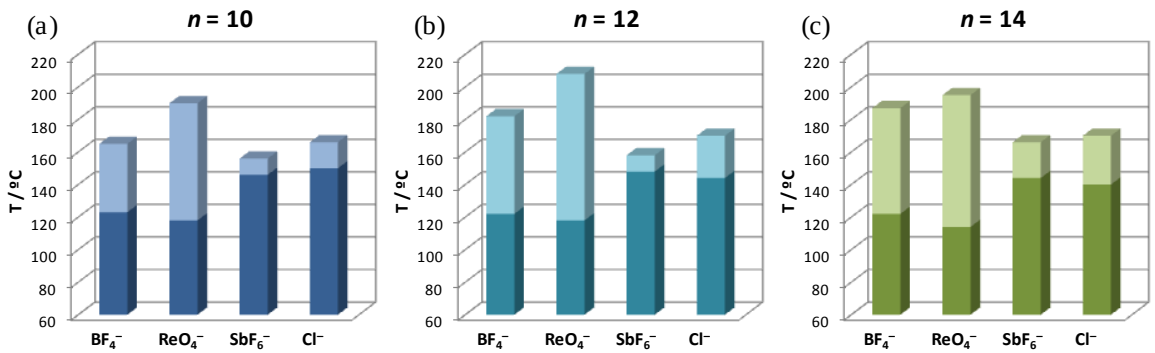


Figura 7.27 Diagramas de barras que representan los intervalos de estabilidad de la fase sólida (tono oscuro) y la mesofase SmA (tono claro) para los compuestos que portan diferentes aniones y longitudes de cadena alquílica de *n* = 10 (**a**), *n* = 12 (**b**) y *n* = 14 (**c**) en el catión pirazolio.

– Así, para los cationes que contienen cadenas cortas (n = 10, 12, 14), las menores temperaturas de fusión y las mayores temperaturas de *clearing*, y por tanto, los mayores rangos de existencia de las mesofases corresponden a las sales que contienen aniones tetraédricos, BF_4^- y ReO_4^- (figura 7.27).

– Sin embargo, en las sales con cationes de cadenas largas (n = 16, 18), las temperaturas de *clearing* se mantienen constantes en las sales de Cl^-, mientras que tienden a disminuir cuando éstas contienen aniones tetraédricos, y finalmente son notablemente aumentadas en los derivados de SbF_6^- (figura 7.28). Consecuentemente, para estos compuestos de cationes más extensos (dado que las temperaturas de fusión no se ven afectadas prácticamente por la longitud) los intervalos de estabilidad de la mesofase más amplios ocurren en los derivados de hexafluoroantimoniato.

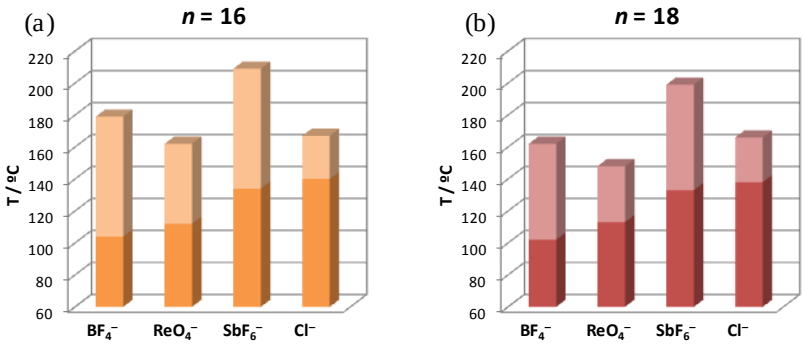


Figura 7.28 Diagramas de barras que representan los intervalos de estabilidad de la fase sólida (tono oscuro) y la mesofase SmA (tono claro) para los compuestos que portan diferentes aniones y longitudes de cadena alquílica de n = 16 (**a**) y n = 18 (**b**) en el catión pirazolio.

Los resultados anteriores se pueden explicar al considerar el incremento de las interacciones de Van der Waals intercadena, que deben predominar sobre las fuerzas electrostáticas en el caso de los compuestos con más de 16 átomos de carbono en la cadena. Por el contrario, las repulsiones electrostáticas parecen ser determinantes para aquellos compuestos con cadenas más cortas, dando lugar a mayores temperaturas de *clearing*, particularmente en las sales de aniones tetraédricos.

Sin embargo, el orden encontrado en las temperaturas de *clearing* para los compuestos portadores de cadenas largas, $BF_4^- > ReO_4^-$, es opuesto, de acuerdo con la justificación antes mencionada. En estos casos, es posible considerar que las interacciones de enlace de hidrógeno observadas en las estructuras cristalinas de las especies relacionadas **BF_4-*10*** y **ReO_4-*1*** se mantienen en la mesofase, y, por tanto, contribuyen también a modular sus propiedades.

En resumen, teniendo en cuenta los aspectos mencionados, se puede establecer que los mejores resultados en cuanto a la aparición y estabilidad de las mesofases se alcanzan para los compuestos **ReO_4-*12*** y **ReO_4-*14*** > **BF_4-*16*** y **BF_4-*18*** ≥ **SbF_6-*16*** y **SbF_6-*18***.

Estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable

Algunos compuestos han sido seleccionados como ejemplos representativos de las series **Cl-*n***, **BF_4-*n***, **ReO_4-*n*** y **SbF_6-*n*** para efectuar un estudio por difracción de rayos X para la caracterización de las mesofases (tabla 7.19).

Tabla 7.19 Resultados de difracción de rayos X para algunas sales de pirazolio seleccionadas.

Compuesto	Fase	T (ºC)[a]	2θ (º)	*d* (Å)	[*hkl*][b]	Parámetro de red
Cl-*18*	SmA	135	2.3	38.7	001	*l* = 38.7 Å
			4.5	19.5	002	
			18.5	4.8	–	
BF_4-*8*	SmA	90	3.0	29.4	001	*l* = 29.4 Å
			6.0	14.7	002	
			19.5	4.5	–	
ReO_4-*8*	SmA	140	2.8	31.6	001	*l* = 31.6 Å
			5.3	16.7	002	
			7.9	11.1	003	
			10.6	8.3	004	
			20.7	4.3	–	
ReO_4-*12*	SmA	130	2.6	34.5	001	*l* = 34.5 Å
			4.7	18.9	002	
			7.0	12.6	003	
			9.4	9.4	004	
			19.5	4.5	–	
ReO_4-*16*	SmA	140	2.3	38.7	001	*l* = 38.7 Å
			4.4	19.9	002	
			20.1	4.4	–	
SbF_6-*10*	SmA	150	2.4	36.5	001	*l* = 36.5 Å
			4.8	18.4	002	
			18.9	4.7	–	

[a] En el enfriamiento. [b] [*hkl*] son los índices de Miller de las reflexiones.

En todos los casos, los patrones de difracción de las sales a las temperaturas de probada existencia de las mesofases muestran, en la región de ángulos bajos, entre dos y cuatro picos agudos con una relación de espaciados 1 : 1/2 : 1/3 : 1/4, que se indexaron como correspondientes a las reflexiones (001), (002), (003) y (004), indicativas de la existencia de una fase lamelar. Adicionalmente, el halo amplio en la región de ángulos altos, con un espaciado recíproco de aproximadamente 4.5 Å, se asocia al orden fluido de las cadenas alifáticas. La figura 7.29 muestra, a modo de ejemplo, el difractograma a 140 ºC en el enfriamiento de la especie **ReO_4-*8***.

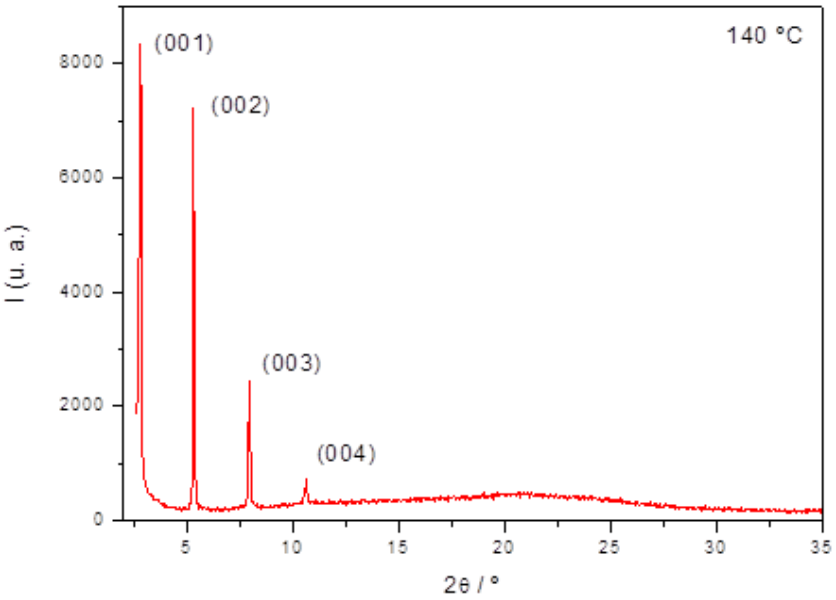


Figura 7.29 Difractograma del compuesto **ReO_4-*8*** a 140 ºC en el enfriamiento.

Resultó de interés comparar el espaciado interlaminar de los compuestos que contienen el mismo catión pirazolio mientras varía el anión empleado como contraión. En este contexto, el mayor espaciado observado en la sal **ReO_4-*8***, con respecto al de su homólogo **BF_4-*8*** es coherente con el mayor tamaño del anión perrenato. Adicionalmente, este resultado confirma la propuesta enunciada anteriormente relativa a las mayores temperaturas de *clearing* exhibidas por las sales **ReO_4-*n*** debido a la menor proximidad entre los cationes en la mesofase.

Por otra parte, debido al comportamiento térmico anómalo de algunos de los derivados de perrenato en el enfriamiento relativo a la no observación de la fase sólida, ya comentado previamente, se llevaron a cabo estudios adicionales para el compuesto **ReO_4-*12*** como ejemplo representativo. Éstos siguen los mismos programas de calentamiento y enfriamiento utilizados en las observaciones por MOP.

En un primer experimento, una muestra del compuesto fue enfriada lentamente (1 ºC/min) hasta temperatura ambiente tras haber alcanzado la fase isotrópica a 215 ºC. Los difractogramas registrados cada 10 – 20 ºC fueron característicos de una mesofase esméctica y se mantienen hasta alcanzar 90 ºC. Sin embargo, al disminuir la temperatura, la intensidad de los picos agudos a ángulos bajos disminuyó gradualmente hasta desaparecer a 25 ºC, lo que se encuentra en acuerdo con la formación de un sólido amorfo a temperatura ambiente

El otro experimento consistió en enfriar una muestra de la especie instantáneamente desde el líquido isotrópico hasta temperatura ambiente. En este caso, el difractograma registrado a 25 ºC mostró tres picos agudos en la zona de ángulos bajos y un halo ancho en la de

ángulos altos, ambas evidencias características de una mesofase esméctica. Por tanto, se confirma la presencia de una mesofase subenfriada, tal y como se había propuesto por MOP.

Aspectos relevantes del estudio térmico

Se presentan, finalmente, los rasgos más importantes relacionados con el mesomorfismo de los nuevos cristales líquidos iónicos basados en cationes de tipo pirazolio.

– En las series **Cl-*n***, **BF_4-*n***, **ReO_4-*n*** y **SbF_6-*n***, las propiedades mesomórficas muestran diferencias con relación a las de otras sales relacionadas previamente descritas. En particular, las temperaturas de fusión y *clearing* de los nuevos pirazolios son superiores a las de las sales constituidas por los mismos aniones y los cationes 1-alquil-3-metilimidazolio y 1-(4'-alquiloxibenzil)-3-metilimidazolio.[3,4,11,14-16] La presencia de enlaces de hidrógeno a través de los nitrógenos pirazólicos, establecida a partir de la resolución de las estructuras cristalinas, parece ser responsable de la estabilización de las fases ordenadas.

– El mesomorfismo de las sales de pirazolio que contienen cloruro como contraión, **Cl-*n***, contrasta con el de las relacionadas de piridinio, en las cuales la protonación en el átomo de nitrógeno del heterociclo y la presencia del anión Cl^- constituyó un impedimento para la adquisición de propiedades líquido-cristalinas.[22,23]

– La ausencia de mesomorfismo de los derivados con contraiones voluminosos, **OTf-*n*** y **PTS-*n*** se explica en términos del impedimento estérico que generan dichos aniones para lograr una proximidad adecuada de las entidades catiónicas en las mesofases, análogamente a lo observado en los derivados de imidazolio que contienen aniones voluminosos.[5,13,16,18]

– Colateralmente, mencionar, en relación con el carácter iónico de los sistemas estudiados, que la naturaleza líquido-cristalina de las sales de pirazolio, contrasta con la ausencia de mesomorfismo los correspondientes pirazoles neutros. Por tanto, se descarta la posibilidad de la disociación protónica de la forma catiónica, al menos en un grado apreciable.

7.5 Conclusiones

- Se han sintetizado y caracterizado **nuevas** familias de **sales** que contienen **cationes pirazolio** portadores de **sustituyentes alquiloxifenilo** de cadena extensa y aniones de diversa naturaleza como contraiones

- El estudio térmico de los nuevos compuestos reveló la **naturaleza mesomórfica** de aquéllos que contienen **cloruro**, **tetrafluoroborato**, **perrenato** y **hexafluoroantimoniato** como **contraión**, los cuales exhiben **mesofases** de tipo **SmA**. Se ha establecido que la **forma del contraión** es determinante para la **modulación de las temperaturas de fusión**, mientras que las de ***clearing*** se ven influidas tanto por la **forma** y **tamaño** del **contraión** como por la **longitud** de la **cadena alquílica** del catión pirazolio, siendo la presencia de los **aniones tetraédricos** y cadenas alifáticas de **longitud intermedia** los factores idóneos para lograr **menores temperaturas** de transición y **mayores intervalos de estabilidad** de la mesofase.

- Se han encontrado **características** estructurales en estado **sólido** que pueden relacionarse con el mesomorfismo exhibido por los compuestos. Las **estructuras bidimensionales** o en **capas** observadas en las sales de $\mathbf{Cl^-}$, $\mathbf{BF_4^-}$ y $\mathbf{ReO_4^-}$, definidas por **interacciones de enlace de hidrógeno** fuertes se asocian con el **orden lamelar en la mesofase**. La forma corrugada de las láminas de los derivados cloruro se relaciona con los estrechos intervalos de existencia de las mesofases, mientras que la formación de un empaquetamiento 2D en los derivados de **perrenato** coincide con las **mejores propiedades mesomórficas** de esta serie de sales.

- La ausencia de mesomorfismo de los derivados que contienen triflato y *p*-toluensulfonato como contraión se explica sobre la base de la mayor separación entre las capas de su empaquetamiento cristalino, de acuerdo con el mayor volumen de los aniones. Como consecuencia, se incrementa la dificultad para establecer interacciones de enlace de hidrógeno que permitan estabilizar el orden supramolecular responsable de la consecución del comportamiento líquido-cristalino.

- Como conclusión general, destacar que hemos logrado los **primeros materiales** de tipo **cristal líquido iónico** basados en la protonación del heterociclo **pirazol**. En estos, la naturaleza del contraión es determinante para la modulación de las propiedades mesomórficas, que, a su vez se relacionan con el establecimiento de nuevas interacciones entre los cationes y aniones constituyentes de las sales.

7.6 Referencias

1 P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed*., 2000, **39**, 3773; K. R. Seddon, *Chem. Technol. Biotechnol*., 1997, **68**, 351; T. Welton, *Chem. Rev*., 1999, **99**, 2071.

2 I. J. B. Lin, Ch. S. Vasam, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 3498.

3 K. Binnemans, *Chem. Rev*., 2005, **105**, 4148.

4 K. V. Axenov, S. Laschat, *Materials*, 2011, **4**, 206.

5 M. Yoshio, T. Ichikawa, H. Shimura, T. Kagata, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2007, **80**, 1836.

6 M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 994.

7 T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 38.

8 T. Welton, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 2459.

9 W. Dobbs, J.-M. Suisse, L. Douce, R. Welter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 4179; A. Taubert, Z. Li, *Dalton Trans.*, 2007, 723; A. Taubert, C. Palivan, O. Casse, F. Gozzo, B. Schmitt, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 4077; A. Taubert, I. Arbell, A. Mecke, P. Graf, *Gold Bull.*, 2006, **39**, 205; Q. T. Wang, X. B. Wang, W. J. Lou, J. C. Hao, *ChemPhysChem*, 2009, **10**, 3201.

10 W. Dobbs, B. Heinrich, C. Bourgogne, B. Donnio, E. Terazzi, M.-E. Bonnet, F. Stock, P. Erbacher, A.-L. Bolcato-Bellemin, L. Douce, *J. Am. Chem. Soc*., 2009, **131**, 13338.

11 W. Dobbs, L. Douce, B. Heinrich, *Belstein J. Org. Chem.*, 2009, **5**, No. 62.

12 M. Trilla, R. Pleixats, T. Parella, C. Blanc, P. Dieudonné, Y. Guari, M. W. C. Man, *Langmuir*, 2008, **24**, 259.

13 A. E. Bradley, C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. Johnston, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 629.

14 C. J. Bowlas, D. W. Bruce, K. R. Seddon, *Chem. Commun.*, 1996, 1625.

15 C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 2627; J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2133.

16 W. Dobbs, L. Douce, L. Allouche, A. Louati, F. Malbosc, R. Welter, *New J. Chem.*, 2006, **30**, 528.

17 A. Getsis, A.-V. Mudring, *Cryst. Res. Technol.*, 2008, **43**, 1187.

18 K.-M. Lee, Y.-T. Lee, I. J. B. Lin, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 1079.

19 K. Goossens, K. Lava, P. Nockemann, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Driesen, C. Görller-Walrand, K. Binnemans, T. Cardinaels, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 656.

20 V. Causin, G. Saielli, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 9153.

21 V. Causin, G. Saielli, *J. Mol. Liq.*, 2009, **145**, 41.

22 E. J. R. Sudhölter, J. B. F. N. Engberts, W. D. de Jeu, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 1908.

23 J. J. H. Nusselder, J. B. F. N. Engberts, H. A. Van Doren, *Liq. Cryst.*, 1993, **13**, 213.

24 M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla, M. R. Torres, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **633**, 91.

25 M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla, M. R. Torres, *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, **5**, 887.

26 M. J. Mayoral, P. Ovejero, J. A. Campo, J. V. Heras, M. R. Torres, C. Lodeiro, M. Cano, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2766.

27 N. M. D. Brown, P. Bladon, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 526.

28 E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data.* 4th Ed. Springer. 2009.

29 N. V. Ignatev, P. Barthen, A. Kucheryna, H. Willner, P. Sartori, *Molecules*, 2012, **17**, 5319.

30 J. Barberá, C. Cativiela, J. L. Serrano and M. M. Zurbano, *Liq. Cryst.*, 1992, **11**, 887.

31 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2009.

8

CRISTALES LÍQUIDOS IÓNICOS LUMINISCENTES BASADOS EN SALES DE ANIONES COMPLEJOS DE EUROPIO

En este capítulo final, y recopilando los aspectos más destacados tratados anteriormente, se describe el estudio de nuevas especies iónicas líquido-cristalinas con propiedades fotoluminiscentes adicionales. Los elementos de construcción son ahora complejos aniónicos del tipo tetrakis β-dicetonato de Eu(III) y cationes potasio o pirazolio. Se establece que la presencia de ligandos mesogénicos en los aniones mencionados así como la naturaleza iónica de las nuevas especies son factores de interés para la consecución de mesomorfismo a bajas temperaturas. Los compuestos que contienen cationes potasio exhiben mesofases SmA a temperaturas inferiores a 100 ºC. Por el contrario, el diseño inverso constituido por cationes promesogénicos de tipo pirazolio combinados con aniones carentes de cadenas extensas no resultó efectivo para inducir mesomorfismo. Destacar que, en todos los casos, se ha evidenciado la naturaleza fotoluminiscente de las sales, que muestran la emisión característica en la región del rojo de las especies de Eu^{3+}.

8.1 Introducción, antecedentes y objetivos

Como se ha comentado reiteradamente, la interés de la investigación en el campo de los materiales luminiscentes con propiedades líquido cristalinas deriva de su gran versatilidad, lo que incide en sus posibilidades para ser empleados para la requerida mejora del funcionamiento de los dispositivos electroluminiscentes.[1-3] En este contexto, resaltar la probada utilidad de los complejos de iones lantánidos con ligandos β-dicetonato en aplicaciones como *displays* planos, sondas luminiscentes, sensores luminiscentes y materiales para láseres, entre otras.[4-6]

La emisión de este tipo de complejos presenta características especiales como sus elevados rendimientos cuánticos, y bandas de emisión estrechas que les aportan pureza de color.[4-7] Son también fácilmente procesables así como compatibles con matrices poliméricas, lo que les confiere su consideración como materiales adecuados para la fabricación de OLEDs.[4-9] A efectos de su aplicación en dispositivos luminiscentes, es necesario tener en cuenta que las especies deben presentar una elevada fotoestabilidad.[10]

Por otra parte, conocidas las propiedades y la explotación de los líquidos iónicos, estudios actuales están demostrando también su uso en aplicaciones fotoquímicas y espectroscópicas.[11] En esta línea, se han investigado nuevos materiales luminiscentes blandos basados en el dopaje de líquidos iónicos con complejos fotoluminiscentes de iones lantánidos.[8]

Los β-dicetonato complejos de iones lantánidos son una de las clases más conocidas de lantanomesógenos luminiscentes. Los ligandos, además de funcionar como fotosensibilizadores de la emisión, debido a su elevada capacidad quelante forman aductos muy estables, y además son versátiles ya que se pueden modificar fácilmente los grupos sustituyentes para lograr modular las propiedades de los materiales.[12]

En este contexto, hay que destacar que las especies conocidas responden a complejos neutros de fórmula $[Ln(OO)_3(NN)]$ o $[Ln(OO)_3(L)_2]$, que contienen, en todo caso, tres ligandos β-dicetonato y un coligando bidentado del tipo fenantrolina o bipiridina, o bien dos coligandos monodentados como bases de Schiff o moléculas de solvente. El empleo de los coligandos neutros, completa la primera esfera de coordinación del ión metálico, de acuerdo con el número de coordinación 8, habitual para los lantánidos, y así impide la coordinación de moléculas de agua, lo que iría en detrimento de la intensidad de emisión fotoluminiscente.[13]

En este tipo de metalomesógenos, se han abordado diferentes estrategias para inducir el mesomorfismo, básicamente relacionadas con el empleo de ligandos o coligandos mesogénicos.

Así, se han investigado especies en la que las entidades mesogénicas son aportadas por el coligando, bien sea éste un derivado de fenantrolina o una base de Schiff, mientras que el dicetonato elegido habitualmente porta cadenas perfluoradas y grupos aromáticos, (figura 8.1).[14-16] Los complejos así obtenidos mostraron propiedades mesomórficas, pero con intervalos de existencia relativamente estrechos[14-16] y elevadas temperaturas de *clearing*.[14] El mesomorfismo, además depende fuertemente del tamaño del ion, de modo que debido a la contracción lantánida sólo estuvo presente para los iones más ligeros de la serie.[14,15]

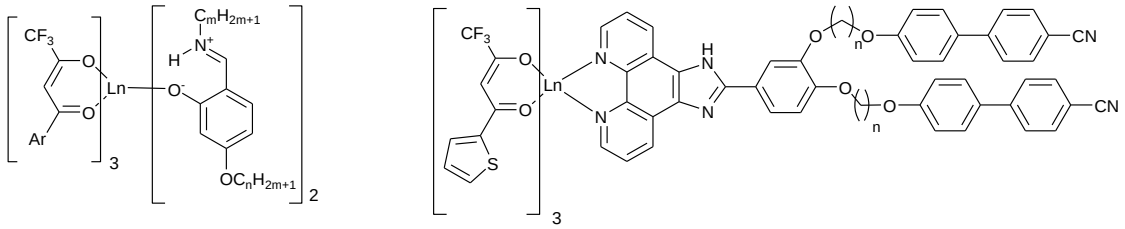


Figura 8.1 Algunos complejos mesomórficos previamente descritos de fórmula $[Ln(OO)_3(NN)]$ o $[Ln(OO)_3(L)_2]$ portadores de coligandos mesogénicos.

Sin embargo, se ha encontrado que las propiedades líquido-cristalinas son mejores en los complejos con ligandos β-dicetonato mesogénicos.[17-23] En éstos, el adecuado control de los sustituyentes permitió lograr mesofases SmA o N a menores temperaturas y con mayores rangos de estabilidad, especialmente cuando existen cadenas alifáticas en los coligandos (figura 8.2).[17,18,22,23]

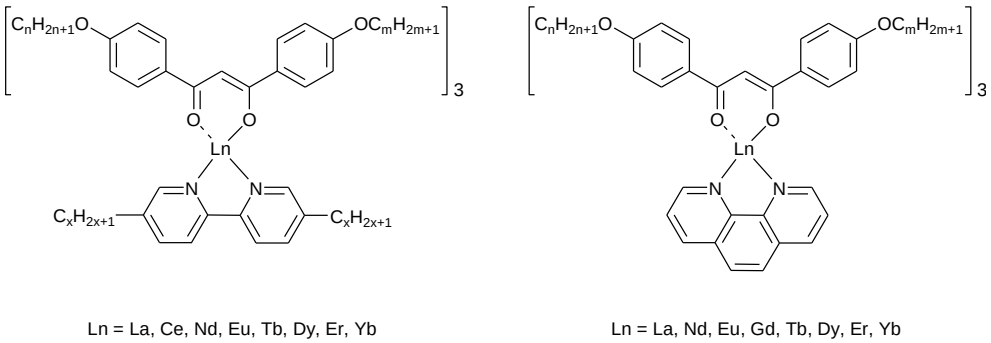


Figura 8.2 Algunos complejos mesomórficos previamente descritos de fórmula $[Eu(OO)_3(NN)]$ portadores de ligandos β-dicetonato mesogénicos.

Por otra parte, es conocido también que los complejos aniónicos que contienen cuatro ligandos β-dicetonato, $[Ln(OO)_4]^-$ muestran excelentes propiedades luminiscentes.[8,24-28] Sin embargo, en ningún caso han exhibido mesomorfismo, de acuerdo con las características de los ligandos habitualmente utilizados (acetilacetonato, dibenzoilmetanoato, tenoiltrifluoroacetonato o similares), todos ellos carentes de cadenas alifáticas. A pesar de la mayor estabilidad de estos tetrakis-β-dicetonatocomplejos frente a la de sus análogos neutros de estequiometria 1:3 metal/β-dicetonato, y de la posibilidad de modificar las propiedades emisivas mediante la variación del contraión,[28,29] la mayor dificultad para alcanzar la estequiometria 1:4 ha supuesto un impedimento para lograr lantanomesógenos iónicos de formulación $[C]^+[Ln(OO)_4]^-$, (donde $[C]^+$ es un catión alcalino o una base orgánica protonada).

Por tanto, en la búsqueda de especies líquido-cristalinas altamente emisivas, el reto es añadir en los cationes y aniones los elementos favorables para formar sales mesomórficas, así como mantener un buen apantallamiento del ion lantánido en el complejo aniónico mediante ligandos que adicionalmente impliquen un buen efecto antena.

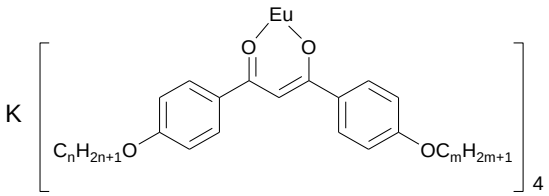
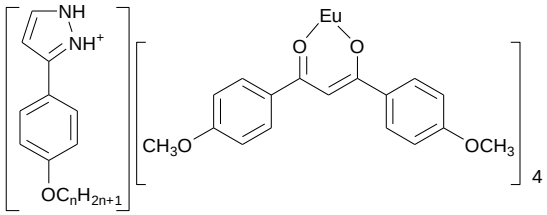
Bajo estas premisas, nuestra propuesta se dirigió a formar cristales líquidos iónicos luminiscentes derivados de aniones tetrakis β-dicetonato de Eu(III) y cationes pirazolio. La selección de los primeros se establece sobre la base de considerar que en éstos, la esfera de coordinación se encuentra saturada, por lo que se previene la coordinación de moléculas de solvente. Por otra parte, se utilizaron cationes pirazolio mesogénicos que pueden ser modificados en su forma y longitud como así ha sido demostrado en el capítulo anterior.

De forma particular, el trabajo se ha concretado, en primer lugar, en la preparación y estudio de sales de composición $\mathbf{K[Eu(OO^{R(n)R(m)})_4]}$ en las que se evalúa la influencia sobre el mesomorfismo de la presencia de cadenas extensas de diferente longitud en los ligandos β-dicetonato.

Por otra parte, se estudian complejos de tipo $\mathbf{[H_2pz^{R(n)}][Eu(OO^{R(1)R(1)})_4]}$, en los que el potencial mesomorfismo debería ser dependiente del catión pirazolio, manteniendo constante la naturaleza del anión complejo. En todo caso se investiga la influencia del catión sobre las propiedades luminiscentes de las nuevas sales.

En la tabla 8.1 se recopila la formulación y la nomenclatura propuesta para las especies estudiadas en este capítulo.

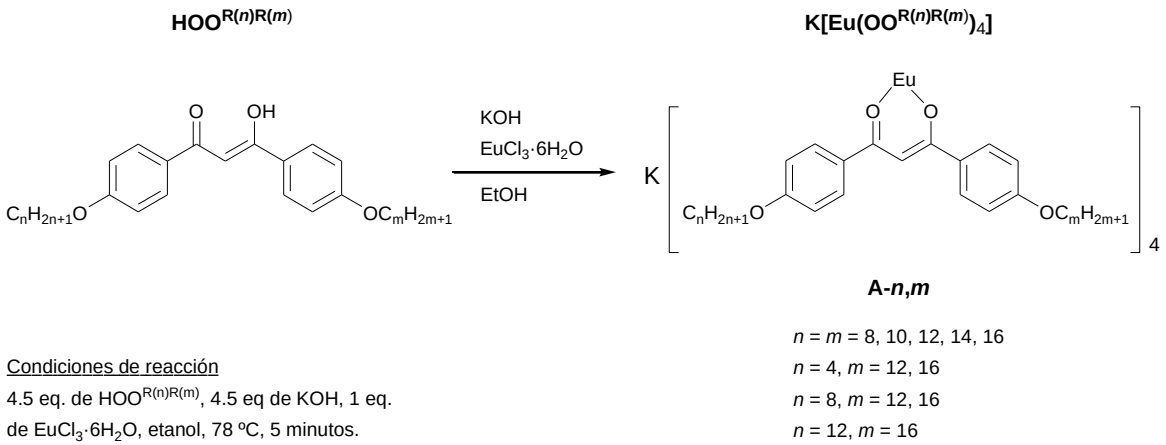
Tabla 8.1 Formulación y nomenclatura propuesta para los compuestos descritos en este capítulo.

$K[Eu(OO^{R(n)R(m)})_4]$ (A-*n,m*)	*n*	*m*	Compuesto	*n*	*m*	Compuesto
	8	8	**269** A-*8,8*	4	12	**274** A-*4,12*
	10	10	**270** A-*10,10*	4	16	**275** A-*4,16*
	12	12	**271** A-*12,12*	8	12	**276** A-8,*12*
	14	14	**272** A-*14,14*	8	16	**277** A-*8,16*
	16	16	**273** A-*16,16*	12	16	**278** A-*12,16*
$[H_2pz^{R(n)}][Eu(OO^{R(1)R(1)})_4]$ (B-*n*)	*n*		Compuesto	*n*		Compuesto
	4		**279** B-*4*	14		**283** B-*14*
	8		**280** B-*8*	16		**284** B-*16*
	10		**281** B-*10*	18		**285** B-*18*
	12		**282** B-*12*			

8.2 Estudio sintético y caracterización estructural

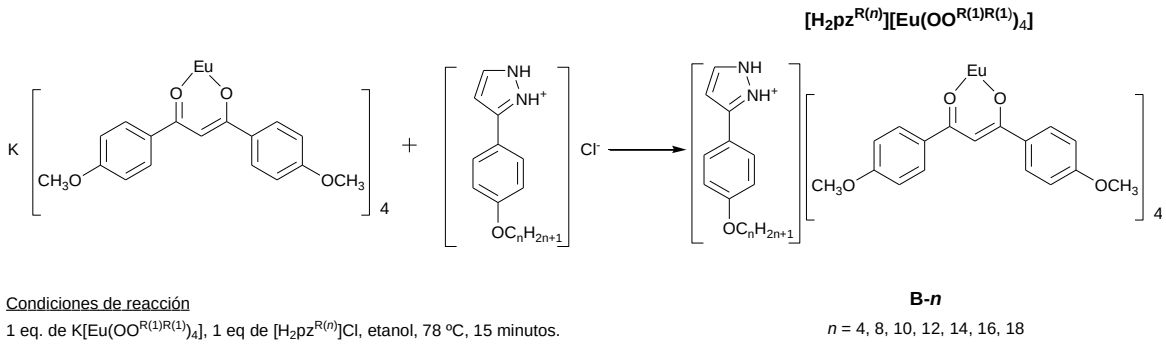
Se han obtenido dos tipos de sales en las que la parte mesogénica se ha introducido en el anión o en el catión, respectivamente. En el primer caso, los ligandos β-dicetonato sustituidos por grupos alquiloxifenilo en posiciones 1 y 3 fueron coordinados al centro Eu^{3+} para formar aniones complejos en estequiometria 1:4, compensando la carga con el catión potasio. En la segunda opción se consideró la presencia de cationes mesogénicos de tipo 3-(4'-alquiloxifenil)-pirazolio frente a especies aniónicas tetrakis-(1,3-di-(4'metoxifenil)-dicetonato de Eu(III), sin cadenas alquílicas extensas. De esta forma se propone estudiar cuáles son los mejores elementos a efectos de inducir mesomorfismo en sales de Eu^{3+} de esperada naturaleza luminiscente.

Todas las sales potásicas de los aniones tetrakis β-dicetonato de Eu (III), **$K[Eu(OO^{R(n)R(m)})_4]$** (tipo **A-*n,m***), fueron sintetizadas por reacción del correspondiente ligando con tricloruro de europio(III), en presencia de hidróxido potásico, de forma análoga a la descrita para especies que contienen ligandos dibenzoilmetanoato (esquema 8.1).[30] Para lograr una estequiometria metal/ligando 1:4 fue necesario utilizar un exceso de ligando y de base, así como mantener una temperatura de reacción elevada, a efectos de evitar la formación de especies en estequiometria 1:3 metal/dicetonato con moléculas de solvente, de tipo $[Eu(OO)_3(S)_2]$, de mayor estabilidad.[24,25] Todos los compuestos, recristalizados en etanol, fueron aislados como sólidos amarillos, con rendimientos de aproximadamente 60 %, estables a temperatura ambiente e insolubles en agua así como en disolventes orgánicos convencionales.



Esquema 8.1 Ruta de síntesis de las sales potásicas **K[Eu(OO$^{R(n)R(m)}$)$_4$]**.

Por otra parte, la obtención de las sales relacionadas que contienen el anión tetrakis 1,3-bis (4'-metoxifenil)-propanodionato de Eu (III) y cationes pirazolio, **[H$_2$pz$^{R(n)}$][Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$]** (**B-*n***), se llevó a cabo a partir del correspondiente cloruro de pirazolio, **[H$_2$pz$^{R(n)}$]Cl** (capítulo 7) y la sal potásica del anión complejo **K[Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$]**, en etanol a reflujo (esquema 8.2). Las nuevas especies precipitan directamente en el medio de reacción y fueron filtradas y lavadas repetidas veces con agua, para dar lugar a sólidos amarillos, con rendimientos cercanos al 80 %, y que, al igual que las sales potásicas, son insolubles en disolventes orgánicos comunes.



Esquema 8.2 Ruta de síntesis de las sales de pirazolio **[H$_2$pz$^{R(n)}$][Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$]**.

La pureza de todos los complejos fue comprobada por microanálisis elemental C, H, N (tablas 9.13 y 9.14 del capítulo 9, *parte experimental*). En todos los casos los resultados fueron coherentes con la formulación propuesta, si bien, se encontró que la mayoría de los compuestos cristalizan con moléculas de agua.

Espectroscopía IR

Los espectros IR de todas las sales fueron registrados en estado sólido en pastilla de KBr en la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1}. En todos los casos mostraron las bandas características correspondientes a las absorciones de la entidad aniónica, así como las

asociadas a la presencia del catión pirazolio para aquellas sales en las que éste se encuentra presente (**B-*n***).[31] En la tabla 8.2 se recoge la asignación y los valores de las principales absorciones para algunos ejemplos representativos de cada familia de compuestos.

Tabla 8.2 Principales bandas observadas en los espectros IR de los compuestos **K[Eu($^{OOR(n)R(m)}$)$_4$]** (**A-*n,m***) y **[H$_2$pz$^{R(n)}$][Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$]** (**B-*n***).

	Frecuencias de vibración (cm^{-1})							
Compuesto	***ν*(NH)**	***ν*(CH)$_{Alif}$**		***ν*(CC)$_{Ar}$**	***ν*(CN)**	***ν*(CO)**	***ν*(CC)$_{enolato}$**	***δ*(CH)**
A-*8,8*	–	2923f	2854f	1603mf	–	1585h	1545f	845f
A-*8,12*	–	2921f	2853f	1606mf	–	1585h	1542f	849f
A-*8,16*	–	2920f	2851f	1607mf	–	1585h	1538f	848f
B-8	3216d	2920f	2851f	1601mf		1585h	1525f	846f
B-12	3218d	2919f	2851f	1601mf		1585h	1525f	846f
B-16	3228d	2917f	2851f	1602mf		1586h	1525f	846f

mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil, h: hombro

En particular, cabe mencionar, en **A-*n,m*** y **B-*n***, las bandas características *ν*(CO) y *ν*(CC), a aproximadamente 1585 y 1530 cm^{-1}, asociadas al fragmento dicetonato, y que experimentan un notable desplazamiento batocrómico respecto a las homólogas, a 1680 y 1605 cm^{-1} de los ligandos β-dicetona libres (capítulo 3), lo que indica la fuerte coordinación del *core* β-dicetonato al átomo de europio.

En los compuestos que contienen cationes pirazolio, **B-*n***, aparece también una absorción de débil intensidad a aproximadamente 3220 cm^{-1}, correspondiente a la tensión *ν*(NH). No obstante, es difícil precisar con exactitud esta asignación, ya que las mencionadas tensiones podrían quedar enmascaradas por la banda *ν*(OH) asociada a la presencia de moléculas de agua.

Destacan también, en los espectros de las especies **B-*n***, las vibraciones *ν*(CN) del anillo pirazolio, que aparecen solapadas con las *ν*(CC) aromáticas, a aproximadamente 1600 cm^{-1}. Finalmente, las vibraciones *ν*(CH) a 2920 y 2850 y *δ*(CH) en torno a 840 cm^{-1} completan las principales absorciones en las sales de las dos familias. Por otra parte, mencionar que el incremento de la longitud de las cadenas alquílicas únicamente implica modificaciones en la intensidad relativa de las bandas *ν*(CH) alifáticas.

8.3 Estudio térmico y determinación del comportamiento líquido-cristalino

El estudio del comportamiento térmico de todos los tipos de compuestos se ha llevado a cabo mediante las técnicas habituales de Microscopía Óptica de Luz Polarizada (MOP) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), así como por Difracción de Rayos X a ángulos bajos y temperatura variable efectuados sobre compuestos representativos.

Mientras que ninguno de los compuestos del tipo **B-*n***, en los que el catión presente es de tipo pirazolio, fue mesomórfico, todos los derivados potásicos **A-*n,m***, exhibieron comportamiento cristal líquido enantiotrópico por debajo de 100 ºC, lo que permite determinar su naturaleza como cristales líquidos iónicos. Las tablas 8.3 y 8.4 recopilan los resultados del estudio térmico de todas las sales estudiadas, que se recoge a continuación.

Compuestos $[H_2pz^{R(n)}][Eu(OO^{R(1)R(1)})_4]$ (B-*n*)

Como ya se ha mencionado, ninguno de los compuestos portadores de cationes pirazolio fue líquido-cristalino (tabla 8.3).

Tabla 8.3 Transiciones de fase de las sales del tipo $[H_2pz^{R(n)}][Eu(OO^{R(1)R(1)})_4]$ (B-*n*) determinadas por DSC y MOP.

Compuesto	Transición[a]	T[b] / ºC	ΔH / kJ mol^{-1}	Compuesto	Transición[a]	T[b] / ºC	ΔH / kJ mol^{-1}
B-*8*	Cr → I	91	12.8	**B-*14***	Cr → Cr'	86[c]	105.8[d]
	I → Cr	82	–15.7		Cr' → I	95	
					I → Cr	80	–35.9
B-*10*	Cr → Cr'	66	25.4	**B-*16***	Cr → I	96	55.6
	Cr' → I	92	27.2		I → Cr	66	–57.9
	I → Cr	87	–22.2				
B-*12*	Cr → Cr'	69	28.7	**B-*18***	Cr → Cr'	92	86.9[d]
	Cr' → I	94	19.0		Cr' → I	98	
	I → Cr	91	–20.5		I → Cr	92	–22.6
	Cr → Cr'	77	–16.2		Cr → Cr'	78	–64.1

[a] Cr = fase sólida, I = líquido isotrópico. [b] Temperatura del onset DSC. [c] Detectada por MOP. [d] Transiciones solapadadas.

Por MOP se observó, en todos los casos, la fusión del sólido inicial al líquido isotrópico a temperaturas de entre 91 y 98 ºC en función de la longitud de la cadena alquílica (figura 8.3).

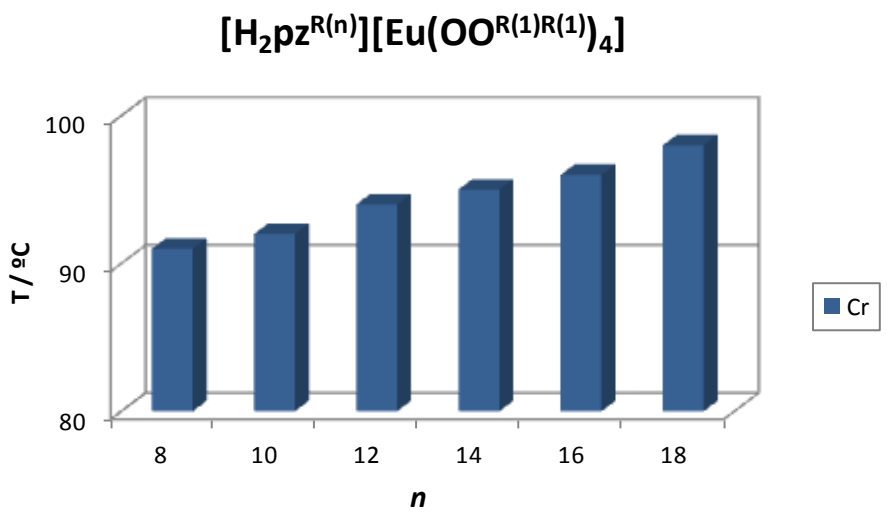


Figura 8.3 Diagrama de barras que representa las temperaturas de fusión de los compuestos de la serie **[$H_2pz^{R(n)}$][Eu($OO^{R(1)R(1)}$)$_4$]** (**B-*n***).

Las temperaturas de fusión se incrementan al aumentar el número de átomos de carbono de la cadena alifática, de acuerdo con el incremento de las fuerzas de Van der Waals intercadena en la fase sólida.

La ausencia de mesomorfismo mostrada por estas sales de pirazolio se atribuye al elevado tamaño del anión tetrakis-β-dicetonato de Eu (III), consecuentemente con la deducción ya establecida en el capítulo 7 sobre la influencia del anión en las propiedades mesomórficas. Allí se demostró que las sales de pirazolio que contenían aniones voluminosos no exhibieron mesomorfismo, mientras que las sales con aniones de de pequeño tamaño fueron líquido-cristalinas, lo que fue explicado en términos de que los aniones voluminosos constituyen un impedimento para lograr una proximidad adecuada de las entidades catiónicas promesogénicas a efectos de consolidar su ordenación en las fases fluidas.

Por otra parte, en las sales de aniones complejos de Eu(III), los átomos de oxígeno de los grupos carbonilo se encuentran coordinados al centro metálico y, al dificultar las posibles interacciones de enlace de hidrógeno, no contribuyen a inducir mesomorfismo.

Compuestos K[Eu($OO^{R(n)R(m)}$)$_4$] (**A-*n,m***)

Contrariamente al comportamiento de las especies **B-*n***, todos los compuestos de tipo **A-*n,m*** presentan mesofases SmA, establecidas de acuerdo con la observación por MOP. Así, en el calentamiento, a partir del sólido inicial, se forman texturas cónico focal y en estelas oleaginosas, ambas características de las fases SmA[32] (figura 8.4) dependiendo de la especie estudiada, a temperaturas entre 59 y 90 ºC. Al continuar el calentamiento, las mesofases evolucionan al líquido isotrópico, a temperaturas entre 80 y 97 ºC.

En el posterior enfriamiento desde el líquido isotrópico, las mesofases aparecen de nuevo a temperaturas entre 64 y 95 ºC, observándose texturas *fan-shaped*, especialmente en los bordes de la preparación. En algunos casos, la identidificación fue difícil, ya que la cristalización tiene lugar prácticamente a la vez que la formación de la mesofase.

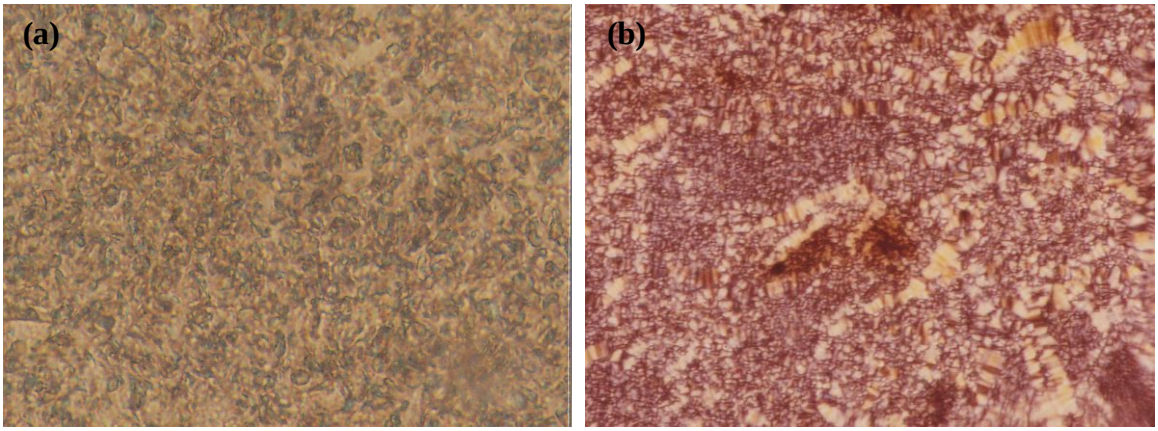


Figura 8.4 Micrografías bajo luz polarizada mostrando las mesofases SmA de los compuestos **K[Eu(OO$^{R(12)R(12)}$)$_4$]** (**A-*12,12***) (**a**) a 90 ºC en el calentamiento y **K[Eu(OO$^{R(14)R(14)}$)$_4$]** (**A-*14,14***) (**b**) a 96 ºC en el calentamiento.

El comportamiento establecido por MOP se corroboró a través del estudio por DSC. Los termogramas de todas las sales (figura 8.5) muestran en el calentamiento dos picos endotérmicos asociados a las transiciones de fase de fusión y *clearing*, respectivamente. Los derivados **A-*8,8*** y **A-*8,12*** presentan también una transición sólido-sólido previa a la fusión. En el enfriamiento aparece, en todo caso, el pico correspondiente a las transiciones de fase exotérmicas asociadas a la formación de la mesofase y a la cristalización de la misma, que se encuentran solapadas en acuerdo con la observación por MOP, en la que se determinó que ambos procesos aparecen prácticamente juntos.

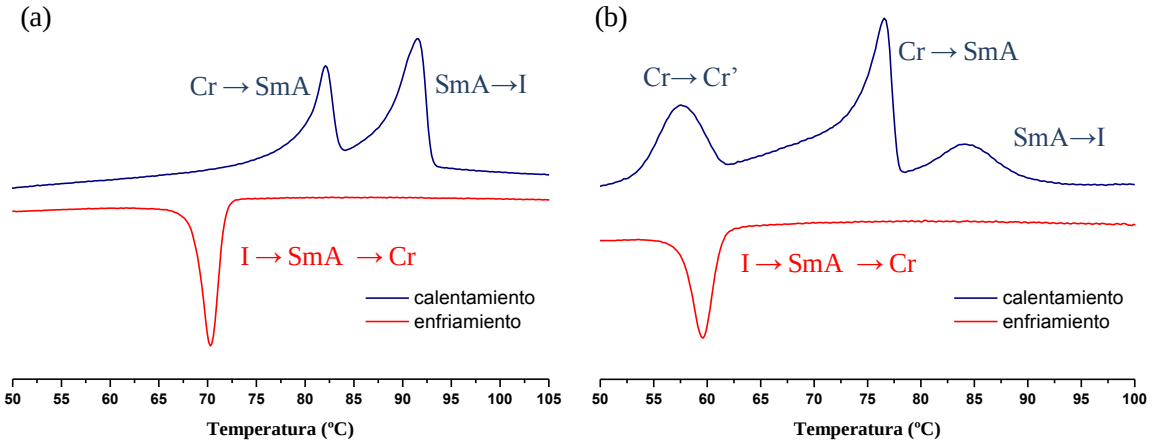


Figura 8.5 Termogramas de DSC de los compuestos **K[Eu(OO$^{R(12)R(12)}$)$_4$]** (**A-*12,12***) (**a**) y **K[Eu(OO$^{R(8)R(12)}$)$_4$]** (**A-*8,12***) (**b**).

En la tabla 8.4 se recopilan las temperaturas y entalpías de las transiciones de fase registradas en el primer ciclo de calentamiento y enfriamiento. Los valores son coherentes con el tipo de transición establecida a partir de la observación bajo luz polarizada.

Tabla 8.4 Transiciones de fase de las sales del tipo **K[Eu(OO$^{R(n)R(m)}$)$_4$]** (**A-*n,m***) determinadas por DSC y MOP.

Compuesto	Transición[a]	T[b] / ºC	ΔH / kJ mol^{-1}	Compuesto	Transición[a]	T[b] / ºC	ΔH / kJ mol^{-1}
A-*8,8*	Cr → Cr'	50	8.1	**A-*4,12***	Cr→ SmA	63	51.2
	Cr'→ SmA	59	76.8[d]		SmA → I	95	–30.7
	SmA → I	75			I→ SmA	78[c]	
	I→ SmA	70[c]	–4.4[d]		SmA → Cr	53[c]	
	SmA → Cr	55					
A-*10,10*	Cr→ SmA	68	41.9	**A-*4,16***	Cr→ SmA	77	95.6
	SmA → I	87	43.0		SmA → I	97	56.0
	I→ SmA	74[c]			I→ SmA	90[c]	
	SmA → Cr	55[c]			SmA → Cr	67	–53.4
A-*12,12*	Cr'→ SmA	75	72.0[d]	**A-*8,12***	Cr → Cr'	53	36.7
	SmA → I	91			Cr'→ SmA	65	72.8
	I→ SmA	72	–60.8[d]		SmA → I	84	20.7
	SmA → Cr	59[c]			I→ SmA	64[c]	–92.1[d]
					SmA → Cr	62	
A-*14,14*	Cr→ SmA	85	51.7	**A-*8,16***	Cr→ SmA	72	118.2[d]
	SmA → I	96	46.1		SmA → I	89	
	I→ SmA	95[c]	–116.1[d]		I→ SmA	69	–104.5[d]
	SmA → Cr	88			SmA → Cr	63[c]	
A-*16,16*	Cr→ SmA	90	108.9[d]	**A-*12,16***	Cr→ SmA	72	108.6[d]
	SmA → I	98			SmA → I	86	
	I→ SmA	89	–72.6[d]		I→ SmA	84[c]	–74.8[d]
	SmA → Cr	85[c]			SmA → Cr	76	

[a] Cr = fase sólida, SmA = mesofase esméctica A , I = líquido isotrópico. [b] Temperatura del onset DSC. [c] Detectada por MOP.
[d] Transiciones solapadadas.

Estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable

La naturaleza lamelar de las mesofases fue totalmente confirmada por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable en el compuesto **A-*4,12*** (tabla 8.5) como ejemplo representativo.

Tabla 8.5 Estudio por difracción de rayos X para el compuesto **K[Eu(OO$^{R(4)R(12)}$)$_4$]**.

Compuesto	Fase	T (ºC)[a]	2θ (º)	*d* (Å)	[*hkl*][b]	Parámetro de red
A-*4,12*	SmA	85	2.9	30.4	001	*l* = 30.4 Å
			5.8	15.3	002	
			8.6	10.2	003	
			20.0	4.4	–	

[a] En el calentamiento [b] [*hkl*] son los índices de Miller de las reflexiones.

En el difractograma registrado a 85 ºC en el calentamiento (figura 8.6), temperatura a la cual había sido probada la existencia de la mesofase, se observaron, en la región de ángulos bajos, tres picos agudos asignados a las reflexiones (001), (002) y (003), con una relación de espaciados 1 : 1/2 : 1/3, característica de las fases lamelares. Así, mismo, el halo difuso que aparece a ángulos medios se relaciona con la distancia intermolecular asociada al movimiento fluido de las cadenas alifáticas.

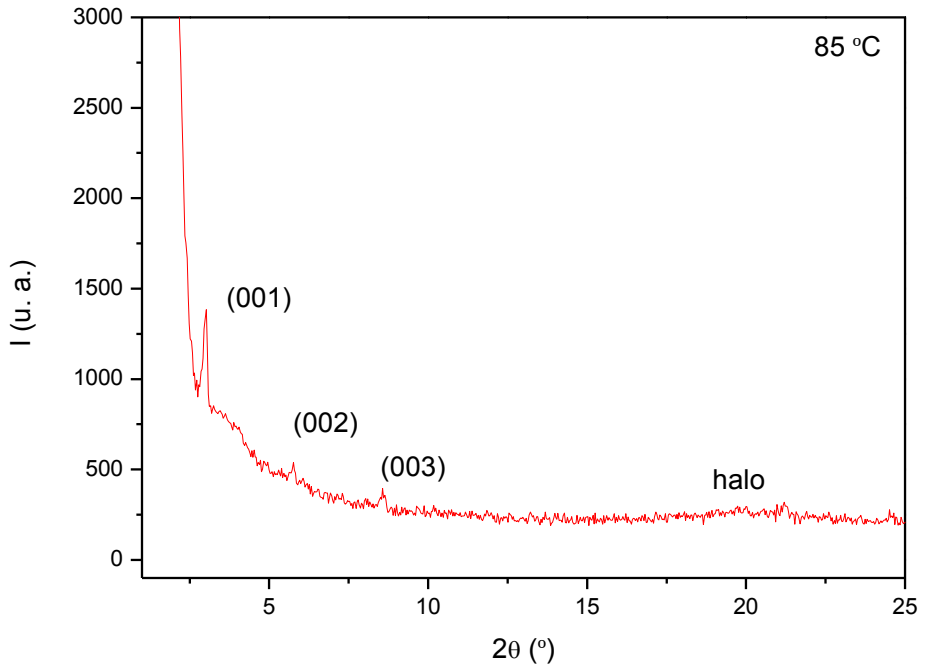


Figura 8.6 Difractograma de la especie **K[Eu(OO$^{R(4)R(12)}$)$_4$]** (**A-*4,12***) a 85 ºC en el calentamiento.

A partir de estos resultados, y considerando el mesomorfismo esméctico descrito en complejos homólogos de tipo [Eu(OO$^{R(n)R(m)}$)$_3$(phen)],[19] se sugiere para las mesofases de las especies aquí estudiadas una estructura en capas a partir de los aniones [Eu(OO$^{R(n)R(m)}$)$_4$]$^-$ (figura 8.7). En éstos, el átomo de europio octacoordinado, debería mantener los cuatro ligandos β-dicetonato en una orientación paralela, que se postula determinante para lograr mesofases calamíticas lamelares. En esta distribución, los cationes potasio deberían situarse entre los aniones, de modo que no originaran una elevada separación entre las entidades mesogénicas de los complejos.

El especiado interlaminar de 30.4 Å en **A-*4,12*** es inferior a la longitud molecular de 33.7 Å estimada para este compuesto bajo la hipótesis de su identidad a la del ligando (capítulo 3), lo que sugiere la existencia de interdigitación de las cadenas alquílicas en la mesofase. Una posible representación de la estructura de la mesofase se recoge en la figura 8.7

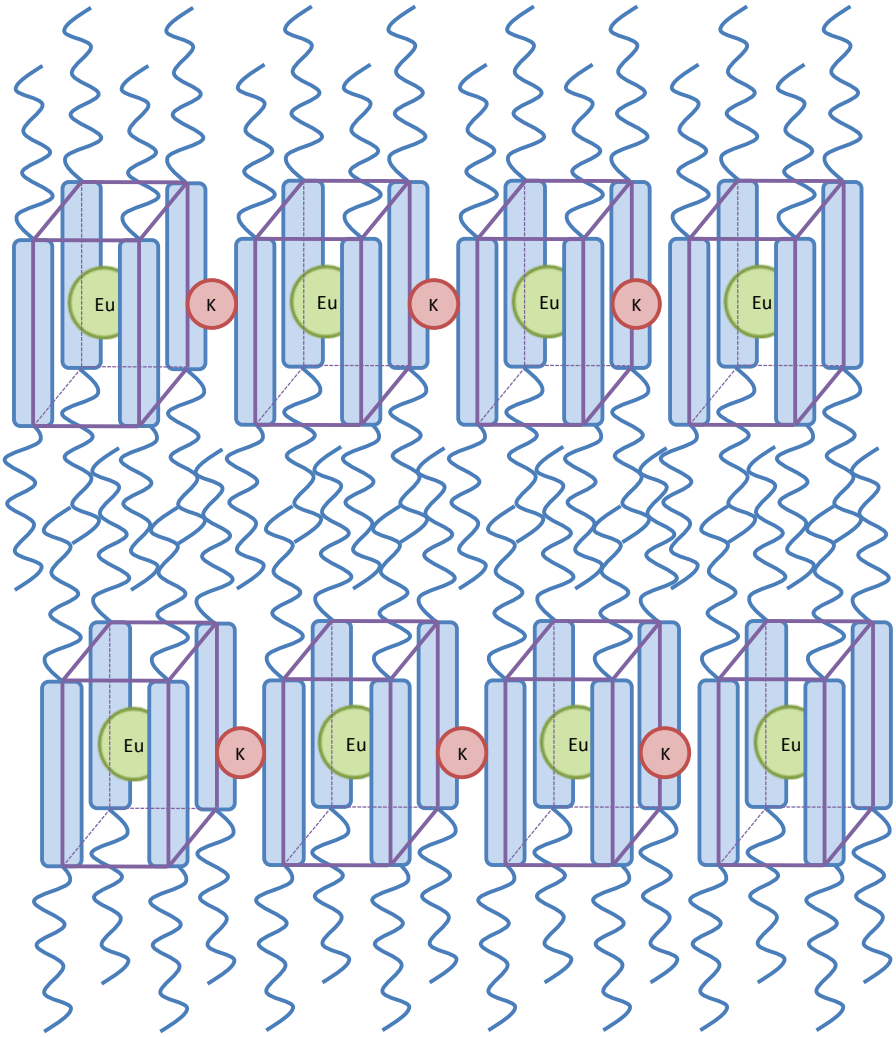


Figura 8.7 Estructura sugerida para la mesofase SmA de los compuestos de tipo **K[Eu(OO$^{R(n)R(m)}$)$_4$]**.

Resultados generales

– El estudio térmico de las sales **A-*n,m*** confirma su consideración como cristales líquidos iónicos, de acuerdo con su mesomorfismo por debajo de 100 ºC junto con su naturaleza ya establecida como sales iónicas. La figura 8.8 muestra los intervalos de existencia de la fase sólida y la mesofase SmA en el primer calentamiento.

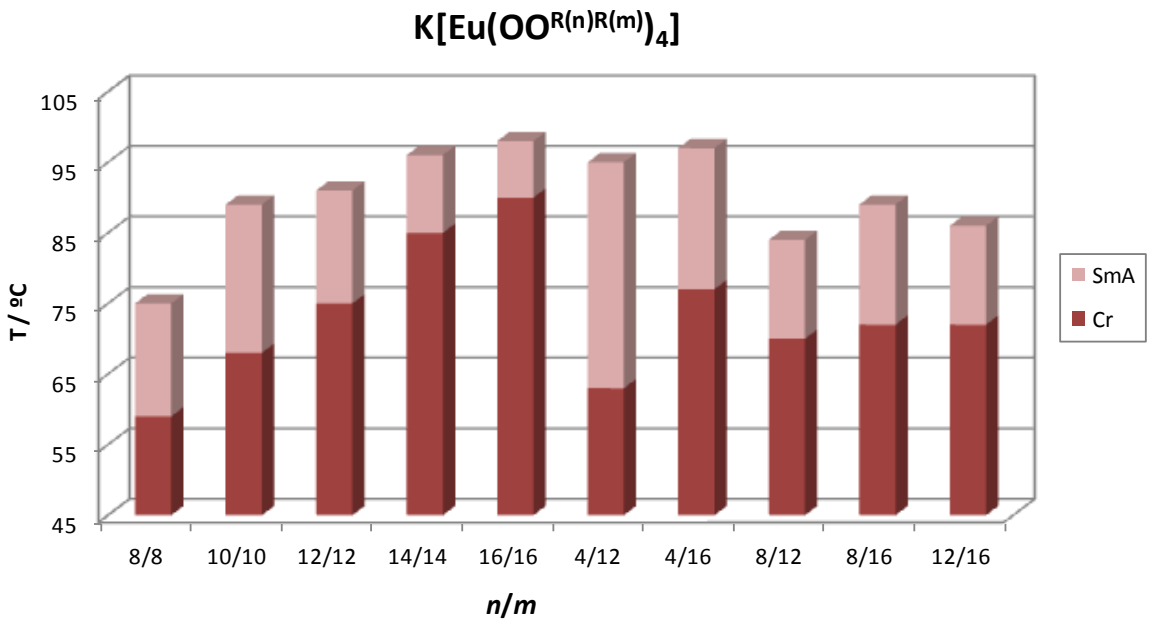


Figura 8.8 Diagrama de barras que representa los intervalos de estabilidad de la fase sólida y la mesofase SmA en función de la longitud de las cadenas alquílicas de los ligandos presentes en el anión para la serie **K[Eu(OO$^{R(n)R(m)}$)$_4$]**.

– En todos los casos, destacar que el haber conseguido complejos aniónicos de estequiometría 1:4 metal/β-dicetonato ha permitido lograr sales líquido-cristalinas con temperaturas de transición de fase inferiores a las de especies neutras ya descritas de tipo [Ln(OO$^{R(n)R(m)}$)$_3$(NN)] (NN = coligando de tipo bipiridina o fenantrolina).[17-23] En estas últimas, las mesofases SmA aparecieron entre 110 y 160 ºC, siendo interesante observar que las temperaturas más bajas corresponden a las especies adornadas con ocho cadenas periféricas derivadas de la inclusión de dos nuevos sustituyentes alifáticos en el coligando NN, pero, en todo caso, siempre superiores a las de los compuestos iónicos descritos por nosotros.

Así, en los nuevos derivados de tipo **K[Eu(OO$^{R(n)R(m)}$)$_4$]**, tanto la presencia de ocho cadenas extensas como su naturaleza iónica, son considerados factores relevantes para lograr lantanomesógenos a bajas temperaturas y con amplios intervalos de existencia de las mesofases. Este último hecho también puede relacionarse con un mayor grado

de estabilización de las mismas debido a las interacciones supramoleculares adicionales generadas por las cargas opuestas en los compuestos iónicos.

– Se destaca, también, que se ha logrado disminuir las temperaturas de transición de fase respecto a las de los ligandos precursores β-dicetona neutros.[33,34] En la figura 8.9 se recoge una representación, a modo de ejemplo, de las temperaturas de transición de fase para algunos ejemplos específicos de la serie así como las de sus correspondientes ligandos neutros precursores.

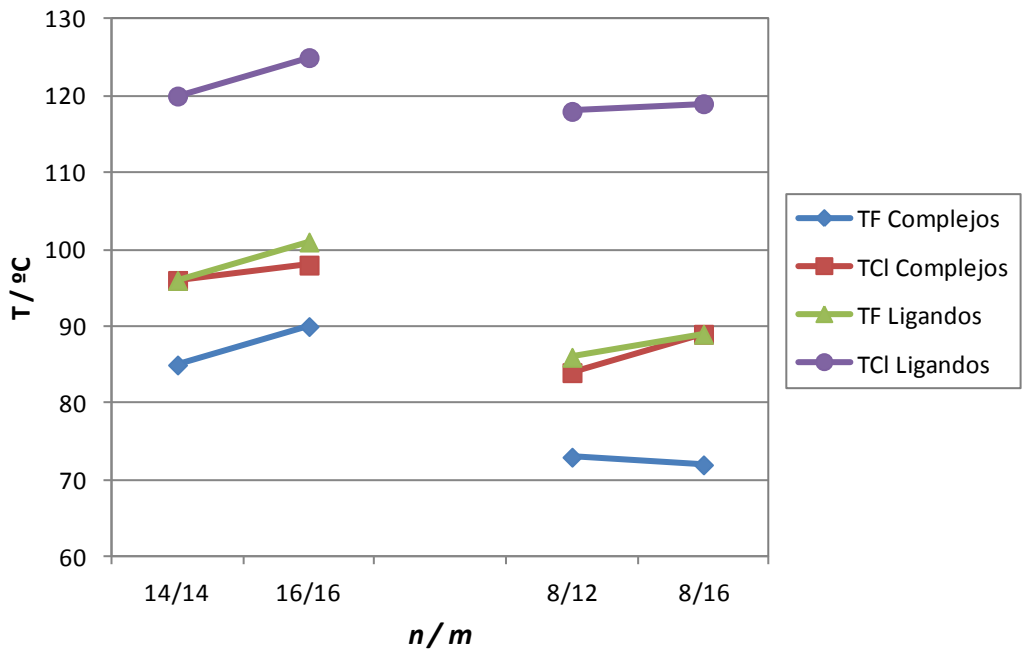


Figura 8.9 Temperaturas de transición de algunos compuestos **K[Eu(OO$^{R(n)R(m)}$)$_4$]** así como las de sus correspondientes ligandos precursores neutros [**HOO$^{R(n)R(m)}$**].

Por otra parte, en la serie investigada, factores como la longitud molecular global y la asimetría de cadenas, evaluadas como la suma y diferencia del número de átomos de carbono de las cadenas alifáticas de los ligandos β-dicetona, respectivamente, son determinantes sobre la optimización de las propiedades líquido-cristalinas.

– En primer lugar, cabe destacar que el incremento de la longitud molecular en los derivados simétricos conduce a un aumento de las temperaturas de transición de fase, si bien, este efecto es menos acusado en la temperatura de *clearing*, por lo que los intervalos de existencia de la mesofase tienden a disminuir al aumentar la longitud. De este modo, los mejores resultados se alcanzan para aquellos compuestos que poseen cadenas cortas en los ligandos β-dicetonato. Esta variación es fácilmente justificable en base al incremento de las fuerzas de Van der Waals en estado sólido, que conlleva a un empaquetamiento cristalino más efectivo, y a la mayor movilidad de las cadenas

alquílicas largas en la mesofase, hecho que debe suponer una desestabilización de la misma.

– Al comparar estos resultados con los de los compuestos que poseen ligandos asimétricos, se puede determinar que la asimetría molecular es un factor adicional a la longitud global a considerar para la modulación de las propiedades mesomórficas.

– Al igual que en el caso anterior, el aumento de la longitud molecular juega a favor de incrementar la estabilidad de la fase sólida y desestabilizar la mesofase, de acuerdo con el aumento de las temperaturas de fusión y el estrechamiento del intervalo de existencia de las mesofases.

Esta variación puede visualizarse fácilmente al comparar las temperaturas de fusión y *clearing* para parejas de compuestos que presentan la misma diferencia de longitudes entre las cadenas alquílicas pero varían en su longitud molecular (tabla 8.6).

Tabla 8.6 Temperaturas de transición de fase de los compuestos de tipo **K[Eu(OO$^{R(n)R(m)}$)$_4$]** de igual asimetría en función de la longitud molecular global.

	A-*8,12*	**A-*12,16***	**A-*4,12***	**A-*8,16***
m* - *n	**4**	**4**	**8**	**8**
n* + *m	**20**	**28**	**16**	**24**
T_F / ºC	70	72	63	72
T_{Cl} / ºC	84	86	95	89
Intervalo / ºC	14	14	32	17

Por otra parte, para analizar la influencia de la asimetría, se han establecido comparaciones entre compuestos de igual longitud molecular pero diferente variación entre las longitudes de las cadenas (tabla 8.7).

Tabla 8.7 Temperaturas de transición de fase de los compuestos de tipo **K[Eu(OO$^{R(n)R(m)}$)$_4$]** de igual longitud molecular global en función de la asimetría.

	A-*8,8*	**A-*4,12***	**A-*10,10***	**A-*8,12***	**A-*4,16***	**A-*12,12***	**A-*8,16***	**A-*14,14***	**A-*12,16***
m* - *n	**0**	**8**	**0**	**4**	**12**	**0**	**8**	**0**	**4**
n* + *m	**16**	**16**	**20**	**20**	**20**	**24**	**24**	**28**	**28**
T_F / ºC	59	63	68	70	77	75	72	90	72
T_{Cl} / ºC	75	95	87	84	97	91	89	98	86
Intervalo / ºC	16	32	19	14	20	16	17	8	14

En general, aunque el incremento de asimetría no conduce a una disminución de las temperaturas de fusión, ésta sí parece ser un factor relevante para la estabilización de las mesofases, ya que a idéntica longitud molecular global, los compuestos más asimétricos exhiben un mayor intervalo de existencia de la fase líquido-cristalina. Teniendo en cuenta que las mesofases mostradas por todas las sales son de tipo SmA, sugerimos que la presencia de ligandos asimétricos favorece la interdigitación de las cadenas en una hipotética distribución de los aniones tetrakis-dicetonato de Eu(III) en la que se enfrentarían las cadenas largas con las cortas de la capas vecina. La existencia de mayor interpenetración alquílica interlaminar explicaría, por tanto, la mayor estabilidad de las mesofases observada para los derivados asimétricos.

– Finalmente, como conclusión global se puede destacar el hecho de que las variaciones provocadas por efecto de la longitud en las cadenas sustituyentes de los ligandos contribuyen más en la modulación del comportamiento mesomórfico que la asimetría molecular, siendo este factor únicamente relevante en aquellas especies en que las cadenas flexibles son notablemente extensas.

8.4 Estudio fotofísico

Aspectos Básicos

Es bien conocido que la débil emisión del Eu^{3+} se potencia cuando forma complejos con ligandos orgánicos que permitan una transferencia de energía hacia el metal, y esta emisión es especialmente intensa en especies de baja simetría del centro metálico.[35,36] En los complejos de Eu^{3+}, esta transferencia tiene lugar desde los estados triplete del ligando hacia los niveles ^5D, y la desexcitación radiativa se produce desde el nivel $^5D_0$ hacia los niveles ^7F_J siendo la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ observada a una longitud de onda de aproximadamente 612 nm.[4-6]

La emisión luminiscente es sensible a los cambios estructurales de los complejos, por lo que la estructura fina de los espectros es ampliamente usada para determinar variaciones en la simetría de la esfera de coordinación del centro metálico.[4-6]

Caracterización fotofísica

Teniendo en cuenta los anteriores aspectos y con el objetivo de investigar la naturaleza fotoluminiscente de las nuevas especies, se estudiaron los espectros de emisión en estado sólido de los compuestos **A-*8,8***, **A-*8,16*** y **B-*4***, seleccionados como ejemplos de las dos series homólogas de sales. Desafortunadamente, la insolubilidad de las mismas en los disolventes convencionales impidió efectuar el estudio fotofísico en disolución.

Destacar que, en todos los casos, las sales mencionadas presentaron una intensa emisión fotoluminiscente en la región del rojo cuando se excitó con luz UV (figura 8.10).

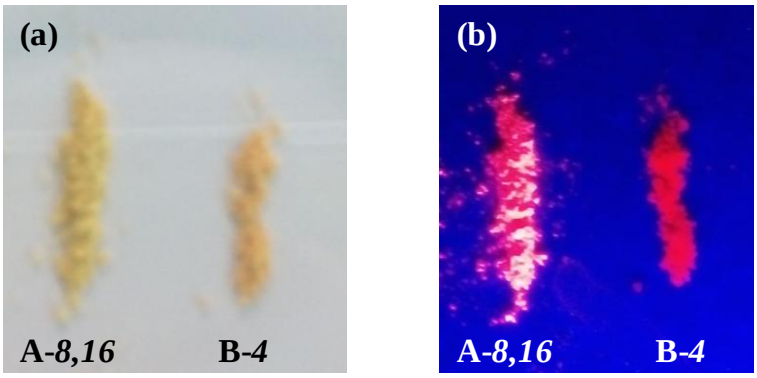


Figura 8.10 Fotografías de los compuestos **K[Eu(OO$^{R(8)R(16)}$)$_4$]** (**A-*8,16***) y **[H$_2$pz$^{R(4)}$][Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$]** (**B-*4***) bajo luz natural (**a**) y bajo radiación UV (λ_{exc} = 365 nm) (**b**).

Los espectros de emisión fotoluminiscente en estado sólido de los compuestos **A-*8,8***, **A-*8,16*** y **B-*4***, (figura 8.11) fueron registrados a temperatura ambiente excitando las sales con una radiación de longitud de onda de 400 nm.

En los tres casos, la estructura fina es semejante, y característica de la de los complejos de Eu^{3+}. Los picos estrechos de emisión corresponden a las transiciones entre el nivel excitado $^5D_0$ y los diferentes niveles J del término fundamental ^7F (^7F_J, J = 0, 1, 2, 3, 4), y no se observaron transiciones desde el nivel excitado $^5D_1$.

La banda correspondiente a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ consiste en un único pico, y aparece a una longitud de onda de 578 nm. La ausencia de varias bandas para dicha transición es indicativa de la equivalencia de todos los iones Eu^{3+} en los compuestos.[19] Por otro lado, la pérdida de la degeneración del nivel $^7F_1$ queda patente al observar dos máximos para la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, que aparecen, respectivamente a 590 y 595 nm para las especies **A-*n,m***, y a 592 y 596 nm para el compuesto de tipo **B-*n***, lo que es consistente con el hecho de que el centro metálico se encuentra en un sitio de baja simetría.[19]

La línea más intensa corresponde a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, como es típico de los compuestos de Eu^{3+}, y aparece a 611, 611 y 612 nm para los compuestos **A-*8,8***, **A-*8,16*** y **B-*4***, respectivamente, mostrando, de nuevo la ausencia de degeneración del nivel $^7F_2$.[4-6] La elevada intensidad relativa de esta banda, junto con su pequeña anchura es indicativa de una emisión altamente monocromática en los complejos. La relación de intensidades $I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ / $I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ es de 11, 10 y 22 para las tres especies estudiadas, respectivamente, siendo coherentes con el valor superior a 10 característico de los β-dicetonato complejos de Eu(III).[29]

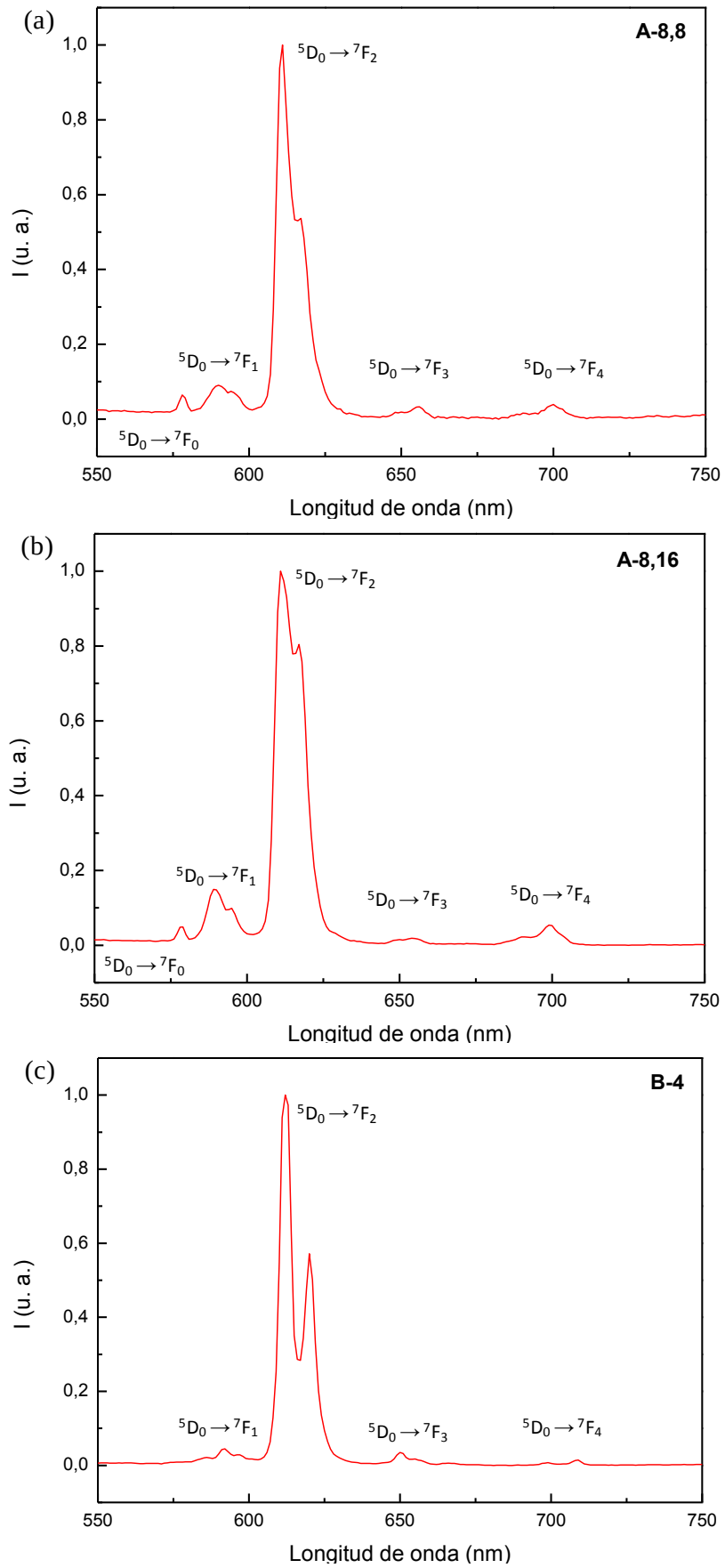


Figura 8.11 Espectros normalizados de emisión fotoluminiscente en estado sólido a temperatura ambiente de **K[Eu(OO$^{R(8)R(8)}$)$_4$]** (**A-*8,8***) (**a**), **K[Eu(OO$^{R(8)R(16)}$)$_4$]** (**A-*8,16***) (**b**) y **[H$_2$pz$^{R(4)}$][Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$]** (**B-*4***) (**c**).

Los resultados mencionados indican que ni la diferente sustitución en el ligando β-dicetonato ni la presencia de cationes de diferente naturaleza conduce a modificaciones destacables en la posición de las bandas de emisión observadas en los espectros de las sales. La figura 8.12 muestra los espectros de emisión fotoluminiscente superpuestos para las tres especies estudiadas.

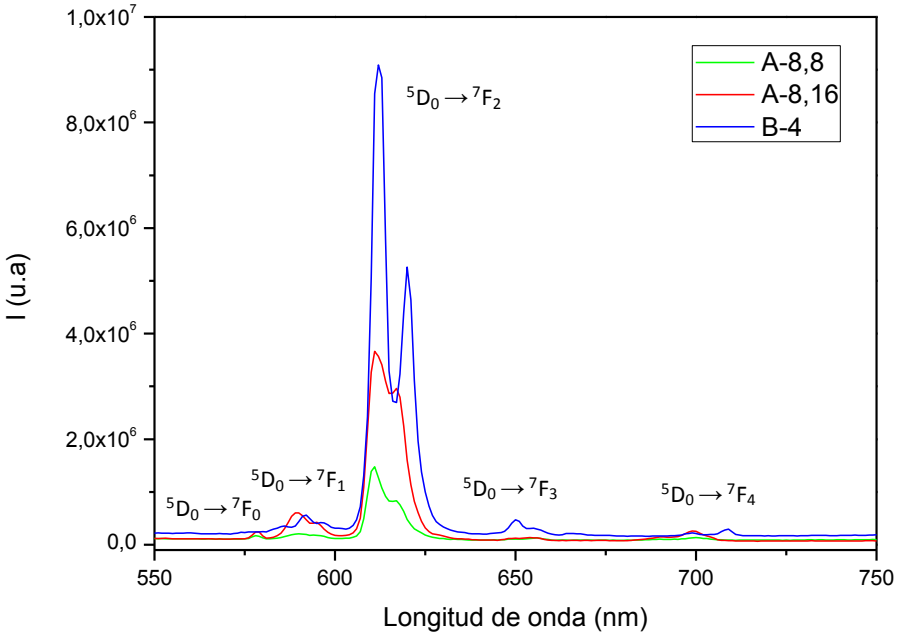


Figura 8.12 Espectros de emisión fotoluminiscente en estado sólido a temperatura ambiente de **K[Eu(OO$^{R(8)R(8)}$)$_4$]** (**A-*8,8***), **K[Eu(OO$^{R(8)R(16)}$)$_4$]** (**A-*8,16***) (**b**) y **[H$_2$pz$^{R(4)}$][Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$]** (**B-*4***).

Sin embargo, sí se muestran efectos significativos en la intensidad de la emisión. Así, al comparar el comportamiento fotoluminiscente de las tres especies, la emisión más intensa se produce para el derivado **B-*4***, (figura 8.12) que presenta el catión pirazolio como contraión. Este hecho puede ser relacionado con cambios impuestos en la geometría del compuesto de coordinación por efecto del catión pirazolio, lo que debe ser origen de una absorción más eficaz y, consecuentemente genera una mejor transferencia de energía desde los ligandos al centro metálico que se traduce en un aumento de la intensidad de emisión. Este tipo de comportamiento se ha descrito en la literatura,[37] y se ha encontrado, en particular, en algunos compuestos relacionados de tipo tetrakis naftoiltrifluoroacetonato de Eu(III) con diferentes contraiones.[28]

Por otra parte, al comparar los espectros de las especies **A-*8,8*** y **A-*8,12***, se observa que la especie portadora del anión que contiene ligandos asimétricamente sustituidos presenta una mayor intensidad de emisión, lo que se puede explicar sobre la base de que un descenso de la simetría en torno al centro metálico conduce a mejorar la emisión fotoluminiscente de los complejos.[35,36]

8.5 Conclusiones

- Se han sintetizado y caracterizado dos nuevas familias de **sales** que contienen **aniones complejos** formados por la coordinación de **cuatro ligandos β-dicetonato** portadores de sustituyentes alquiloxifenilo al ión **Eu^{3+}** y cationes potasio o alquiloxifenilpirazolio.

- El estudio térmico de las nuevas especies permitió determinar la **naturaleza mesomórfica** de aquéllas que contienen **potasio como contraión** y cadenas extensas en los ligandos β-dicetonato del anión complejo de Eu(III), las cuales mostraron **mesofases** de tipo **SmA**. Se ha establecido que la presencia de **ocho cadenas alquílicas** en los aniones así como la naturaleza iónica de los compuestos son determinantes para lograr **bajas temperaturas** de **transición**. Como variables influyentes, las **cadenas alifáticas cortas** condujeron a las **menores temperaturas de fusión**, mientras que la **asimetría de cadenas** en los ligandos dio lugar a los **intervalos de estabilidad más extensos**.

- El diseño inverso consistente en combinar cationes promesogénicos de tipo pirazolio y aniones carentes de cadenas alquílicas no ha resultado idóneo para la inducción de mesomorfismo en las correspondientes sales.

- Todas las especies aisladas mostraron una **intensa emisión fotoluminiscente en la región del rojo**, y altamente monocromática, característica de los complejos de Eu^{3+}. El patrón de los espectros fue **independiente** tanto de los **sustituyentes** de los ligandos como de la naturaleza del **contraión**. Sin embargo, se encontró una **mayor intensidad** de emisión en las sales de **pirazolio**, determinando que la presencia de éste es útil para la mejora del **efecto antena** en los compuestos.

- Como conclusión global, destacar que hemos logrado la preparación de cristales líquidos iónicos luminiscentes en los que la inclusión de **ligandos** mesogénicos en los aniones complejos $[Eu(OO)_4]^-$ ha sido determinante de las **propiedades mesomórficas**, que aparecen siempre **por debajo de 100 ºC**.

8.6 Referencias

1 A. Kitai (Ed.), *Luminescent Materials and Applications*, Wiley, New York, 2008.

2 B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, V. G. Vopian, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim, Germany, 1988.

3 H. Yersin (Ed.), *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley, New York, 2007.

4 C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, B. Donnio, D. Guillon, *Chem. Commun.*, 2006, 3755.

5 J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 1048.

6 S. V. Eliseeva, J.-C- G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 189.

7 J.-C. G. Bünzli, R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences - Theory and Practice*, Elsevier, Amsterdam, 1989.

8 P. Nockemann, E. Beurer, K. Driesen, R. Van Deun, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *Chem. Commun.*, 2005, 4354.

9 R. Reyes, M. Cremona, E. E. S. Teotonio, H. F. Brito, O. L. Malta, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **396**, 54; J. Kido, Y. Oykamoto, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2537; C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**, 8049.

10 T. Pagnot, P. Audebert, G. Tribillon, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **322**, 572.

11 K. Driesen, P. Nockemann, K. Binnemans, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **395**, 306; S. Arenz, A. Babai, K. Binnemans, K. Driesen, R. Giernoth, A.-V. Mudring, P. Nockemann, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **402**, 75; I. Billard, S. Mekki, C. Gaillard, P. Hesemann, G. Moutiers, C. Mariet, A. Labet, J.-C. G. Bünzli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 1190; E. Guillet, D. Imbert, R. Scopelliti, J.-C- G- Bünzli, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4063.

12 A. Bellusci, G. Barberio, A. Crispini, M Ghedini, M. La Deda, D. Pucci, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 1818.

13 E. E. S. Teotonio, G. M. Fett, H. F. Brito, W. M. Faustino, G. F. de Sá, M. C. F. Felinto, R. H. A. Santos, *J. Lumin.*, 2008, **128**, 190.

14 T. Cardinaels, K. Driesen, T. N. Parac-vogt, B. Heinrich, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, K. Binnemans, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 6589.

15 Y. Yang, K. Driesen, P. Nockemann, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 3698.

16 T. Cardinaels, J. Ramaekers, P. Nockemann, K. Driesem, K. Van Hecke, L. Van Meervel, S. Lei, S. De Feyter, D. Guillon, B. Donnio, K. Binnemans, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 1278.

17 Y. G. Galyametdinov, *Liq. Cryst.*, 2002, **29**, 1581.

18 A. A. Knyazev, V. S. Lobkov, Y. G. Galyametdinov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2004, **53**, 942.

19 A. A. Knyazev, Y. G. Galyametdinov, B. Goderis, K. Driesen, K. Goossens, C. Görller-Walrand, K. Binnemans, T. Cardinaels, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 756.

20 A. A. Knyazev, V. I. Dzhabarov, D. V. Lapaev, V. S. Lobkos, W. Haase, Y. G. Galyametdinov, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, **4**, 756.

21 K. A. Romanova, N. P. Datskevich, I. V. Taidakov, A. G. Vitukhnovskii, Y. G. Galyametdinov, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2013, **87**, 2108.

22 V. I. Dzhabarov, A. A. Knyazev, M. V. Strelkov, E. Y. Molostova, V. A. Schustov, W. Haase, Y. Galyametdinov, *Liq. Cryst.*, 2010, **37**, 285.

23 A. A. Knyazev, E. Y. Molostova, A. S. Krupin, B. Heinrich, B. Donnio, W. Haase, Y. G. Galyametdinov, *Liq. Cryst.*, 2013, **40**, 857.

24 M. A. Guedes, T. B. Paolini, M. C. F. C. Felinto, J. Kai, L. A. O. Nunes, O. L. Malta, H. F. Brito, *J. Lumin.*, 2011, **131**, 99.

25 W. G. Quirino, C. Legnani, R. M. B. dos Santos, K. C. Teixeira, M. Cremona, M. A. Guedes, H. F. Brito, *Thin Solid Films*, 2008, **517**, 1096.

26 A. Mech, *Polyhedron*, 2008, **27**, 393.

27 K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, C. Görller-Walrand, K. Binnemans, S. Bellayer, J. Le Bideau, A. Vioux, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 5711.

28 S. M. Bruno, R. A. S. Ferreira, F. A. Almeida Paz, L. D. Carlos, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 4884.

29 K. Binnemans en *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 35, Rare-Earth Beta-Diketonates*, K. A. Gschneidner Jr, J.-C. G. Bünzli, V. K. Pechark (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2004.

30 L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramsons, J. C. Caris, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 5117.

31 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 6th ed,, 2009.

32 I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Germany, 2003.

33 K. Ohta, H. Muroki, H. Hatada, A. Takagi, H. Ema, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1986, **140**, 163.

34 M. J. Mayoral, *Ligandos mesogénicos β-dicetona, pirazol y pirazolilpiridina como bloques de construcción de materiales moleculares metalorgánicos/organometálicos con propiedades cristal líquido y/o luminiscentes*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2009.

35 A. Briz, M. De La Fuente, L. Bautista, L. Auboy, A. Paz, O. García. *An. Quim.*, 2006, **102**, 40.

36 K. Juing, A. K. Y. Jon, D. Huang, G. D. Pelón, T. M. Londergon, L. R. Dalton, *Synthetic Met*, 2002, **125**, 331.

37 A. Mech, M. Karbowiak, C. Görller-Walrand, R. Van Deun, *J. Alloys Compd.*, 2008, **451**, 215.

9

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se mencionan las técnicas empleadas para la caracterización de los compuestos investigados. Se describen, así mismo, los procedimientos seguidos para la síntesis de todas las especies mencionadas en la presente Tesis Doctoral y se aporta la caracterización de todos los compuestos.

9.1 Técnicas de caracterización

Las técnicas utilizadas para la caracterización de los nuevos materiales descritos en este trabajo se pueden englobar en tres grupos. Se mencionan en primer lugar las técnicas generales de caracterización estructural, y a continuación se abordan las relativas a la determinación de las propiedades mesomórficas y luminiscentes de los compuestos investigados.

9.1.1 Técnicas generales de caracterización

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Las medidas han sido realizadas en el Centro de Asistencia a la Investigación de Resonancia Magnética Nuclear y de Espín Electrónico de la Universidad Complutense de Madrid (Facultad de Ciencias Químicas).

Los espectros ^{1}H-RMN, ^{13}C-RMN y ^{19}F-RMN se han registrado en un espectrómetro Bruker DPX-300 (300 MHz para ^{1}H, 75.48 MHz para ^{13}C y 282.40 MHz para ^{19}F, sonda QNP de 5mm: ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P). Las muestras se prepararon en disolución de $CDCl_3$, CD_3COCD_3 o CD_3SOCD_3.

Los desplazamientos químicos de las señales de resonancia, δ, vienen dados en ppm, relativos a tetrametilsilano, con una precisión de ±0.01 para ^{1}H y ±0.1 para ^{13}C y ^{19}F, respectivamente, utilizando como referencia interna la señal del disolvente deuterado ($CDCl_3$ a 7.26 ppm y 77.0 ppm para ^{1}H y ^{13}C, respectivamente; CD_3COCD_3 a 2.05 ppm para ^{1}H; CD_3SOCD_3 a 2.50 ppm para ^{1}H)[1] o la señal del trifluorotolueno para ^{19}F. Las constantes de acoplamiento, *J*, se dan en Hz, con una precisión de ±0.3 Hz. La multiplicidad de las señales se indica como s (singlete), d (doblete), t (triplete), c (cuadruplete), q (quintuplete), dd (doblete de dobletes), m (multiplete), a (señal ancha).

El espectro ^{13}C-RMN en estado sólido del compuesto **[HOO$^{R(8)}$HO$^{R(8)}$]** (**130**), se ha registrado en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Educación a Distancia, en un espectrómetro Bruker WB 400 (100.73 MHz) a 300 K, utilizando una sonda de 4 mm DVT. Las muestras se empaquetaron cuidadosamente en un rotor cilíndrico de zirconia de 4 mm de diámetro, con tapones Kel-F. Los desplazamientos químicos están dados en ppm con respecto a la frecuencia de referencia del espectrómetro, que ha sido calibrado originalmente por la señal de la glicina a 176.1 ppm.

Espectroscopía infrarroja (IR)

Los espectros IR de todos los compuestos se registraron en estado sólido en pastilla de KBr en la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} en un espectrómetro Thermo Nicolet 200. El espectro en disolución de diclorometano del compuesto **[HOO$^{R(8)R(14)}$]** (**14**) se registró en el mismo equipo.

Adicionalmente, se registraron los espectros de todos los compuestos recogidos en el capítulo 4 en estado sólido en la región de entre 4000 y 650 cm^{-1} en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100, utilizando un accesorio ATR universal.

La intensidad de las bandas de absorción se indica como mf (muy fuerte), f (fuerte), m (media), d (débil) o h (hombro).

Microanálisis elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre fueron llevados a cabo por el Centro de Asistencia a la Investigación de Microanálisis Elemental de la Universidad Complutense de Madrid (Facultad de Ciencias Químicas), utilizando un microanalizador elemental LECO CHNS-932, con intervalos de validación de % C: 0.5 – 94.7, % H: 0.5 – 7.6, % N 0.5 – 23.0 y % S 0.5 – 30.6.

Resolución de estructuras cristalinas por difracción de rayos X de monocristal

La resolución de estructuras cristalinas fue llevada a cabo por el Centro de Asistencia a la Investigación de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid (Sección de Monocristal, Facultad de Ciencias Químicas). La toma de datos se realizó a temperatura ambiente en un difractómetro Bruker Smart CCD con radiación monocromática Mo-K_α (λ = 0.71073 Å).

Las estructuras fueron resueltas por métodos directos y por técnicas de Fourier convencionales. El refinamiento se realiza por el método de mínimos cuadrados en F^2.[2]

Espectrometría de masas

El espectro de masas de compuesto **[Cu_2(O$^{R(8)}$OO$^{R(8)}$)$_2$]** (**148**) fue registrado en un espectrómetro Bruker Ultraflex MALDI/TOF-TOF, empleando diclorometano como disolvente y ditranol como matriz, en el Centro de Asistencia a la Investigación de Espectrometría de Masas de la Universidad Complutense de Madrid (Facultad de Ciencias Químicas).

9.1.2 Técnicas de caracterización y estudio del comportamiento líquido-cristalino

Microscopía óptica de luz polarizada (MOP)

La observación microscópica de los compuestos se realizó en un microscopio Olympus BX50 equipado con una placa calefactora Linkham THMS 600. Las temperaturas de transición de fase y la naturaleza de las mesofases fueron determinadas mediante observación óptica bajo luz polarizada.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los termogramas de los compuestos se registraron en un calorímetro Perkin-Elmer Pyris 1, el cual requiere que la muestra (2 – 6 mg) se encuentre herméticamente sellada en cápsulas de aluminio de 0.1 cm^3. En todos los casos se realizaron procesos de calentamiento y enfriamiento a velocidades comprendidas entre 0.5 y 10 K/min.

Difracción de rayos X de polvo a ángulos bajos y temperatura variable

Los difractogramas de rayos X de polvo a ángulos bajos y temperatura variable se registraron en el Centro de Asistencia a la Investigación de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid (Sección de Polvo, Facultad de Farmacia), utilizando un difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD en configuración θ-θ, equipado con una cámara de alta temperatura Anton Paar HTK1200.

9.1.3 Técnicas de caracterización y estudio de las propiedades luminiscentes

Espectroscopía UV-Vis

Los espectros de absorción se registraron en un espectrofotómetro JASCO V-650 equipado con un termostato Julabo.

Estudios de fluorescencia

Los estudios de emisión de fluorescencia a temperatura ambiente se efectuaron en un espectrofluorímetro Horiba JY Scientific Fluoromax-4. La linealidad de la emisión frente a la concentración fue comprobada en el rango de concentración empleado (10^{-5} – 10^{-6} M) y se efectuó una corrección de la luz absorbida en caso de ser necesaria (para valores de absorbancia superiores a 0.2 a la longitud de onda de excitación). Para todos los estudios fluorimétricos se prepararon disoluciones de partida de aproximadamente 10^{-3} M disolviendo la cantidad apropiada del compuesto en un matraz aforado de 10 mL y

diluyendo con el disolvente correspondiente de grado espectroscópico hasta alcanzar una concentración 10^{-5} – 10^{-6} M.

Los rendimientos cuánticos relativos de fluorescencia se determinaron empleando disoluciones de antraceno en ciclohexano (Φ_F = 0.27), *acridine yellow* en etanol absoluto (Φ_F = 0.47) o sulfato de quinina en ácido sulfúrico 0.1 M (Φ_F = 0.54).[3]

Los espectros de fluorescencia en estado sólido se registraron utilizando un sistema de fibra óptica conectado al espectrofluorímetro Horiba JY Scientific Fluoromax-4. Los espectros a temperatura variable se registraron de igual manera, siendo las muestras calentadas sobre una placa calefactora con un control de la temperatura externo consistente en un termopar digital.

9.2 Preparación y caracterización de los compuestos

Se describen a continuación todos los procedimientos de síntesis abordados para la obtención de los compuestos. En cada apartado se incluye la caracterización estructural por microanálisis elemental y espectroscopías RMN e IR para cada derivado.

9.2.1 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo [HOO$^{R(n),R(m)}$], $D_{1,1}$(*n*/*m*) (1 – 26)

La obtención de los productos se realizó mediante una reacción de condensación de Claisen entre las correspondientes 4-alquiloxiacetofenonas y 4-alquiloxibenzoatos de etilo, adaptando el método empleado para especies relacionadas,[4] precedida por una condensación de Williamson para incorporar la cadena alquílica apropiada a partir de los derivados disponibles comercialmente 4-hidroxiacetofenona y 4-hidroxibenzoato de etilo, siguiendo los procedimientos establecidos previamente.[5,6]

Primera etapa: Síntesis de Williamson. Sobre una disolución de 75 mmol de 4-hidroxiacetofenona en 200 mL de acetona se añadieron 75 mmol del correspondiente haluro de alquilo ($C_nH_{2n+1}X$, *n* = 1, 4; X = I; *n* = 6, 8, 10, 12, 14, 16; X = Br) y 112.5 mmol de carbonato potásico anhidro. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 48 horas. Transcurrido ese tiempo se filtró en caliente para eliminar los restos inorgánicos y, por evaporación del disolvente a partir de las aguas madres, se obtuvieron las correspondientes 4-alquiloxiacetofenonas como sólidos blancos en forma de escamas (a excepción de los compuestos con *n* = 4, 6 y 8, que son líquidos) con un rendimiento de entre el 90 y 95 % y que se emplean en la siguiente etapa de reacción. Análogamente se sintetizaron los 4-alquiloxibenzoatos de etilo, logrados así mismo con rendimientos del 90 al 95 %, partiendo de 75 mmol de hidroxibenzoato de etilo, 75 mmol del derivado halogenado apropiado ($C_mH_{2m+1}Br$, *m* = 12, 14, 16, 18) y 300 mmol de K_2CO_3.

Segunda etapa: Condensación de Claisen. Sobre una disolución de 12 mmol de 4-alquiloxiacetofenona en 150 mL de 1,2-dimetoxietano se añadieron 30 mmol de una suspensión de hidruro sódico al 60% en aceite mineral. Transcurridos 15 minutos se adicionaron gota a gota 15 mmol del 4-alquiloxibenzoato de etilo correspondiente, previamente disuelto en 50 mL del disolvente de reacción. Esta mezcla se calentó a reflujo durante 24 horas, tras las cuales, la suspensión obtenida se enfrió hasta temperatura ambiente y se vertió sobre 600 mL de agua, para, a continuación, añadir la cantidad necesaria de HCl (36 %) hasta alcanzar un pH = 2. Se formó entonces un precipitado de color marrón y aspecto pastoso que se filtró y lavó repetidamente con hexano hasta que las aguas de lavado resultaron incoloras. El sólido obtenido se recristalizó en una mezcla de diclorometano y hexano, dando lugar finalmente a un producto de color beige que fue secado a vacío.

En la tabla 9.1 se recopilan los rendimientos, temperaturas de fusión y datos analíticos de todos los derivados. Las bandas de absorción más destacadas de los espectros IR en estado sólido así como la asignación de las señales ^{1}H-RMN para el isómero mayoritario (enol, en proporción aproximadamente 95 %) se listan a continuación.

Caracterización espectroscópica de los compuestos [HOO$^{R(n),R(m)}$], 1-(4'-alquiloxifenil)-3-(4''-alquiloxifenil)-propano-1,3-diona, D$_{1,1}$(*n*/*m*) (1 – 26)

D$_{1,1}$(1/12) (1): ν_{max}/cm^{-1}: 3377d ν(O–H), 2919mf, 2849mf ν(C–H), 1670f ν(C=O)$_{enol}$, 1606mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.25 – 1.46 (18 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 3.88 (s, 3 H, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.95 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.98 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.95 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.04 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

D$_{1,1}$(1/14) (2): ν_{max}/cm^{-1}: 3385d ν(O–H), 2922mf, 2853mf ν(C–H), 1675f ν(C=O)$_{enol}$, 1607mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (22 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 3.88 (s, 3 H, CH_3), 4.02 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.95 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.96 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.93 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.04 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

D$_{1,1}$(1/16) (3): ν_{max}/cm^{-1}: 3393d ν(O–H), 2919mf, 2849mf ν(C–H), 1680f ν(C=O)$_{enol}$, 1606mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.48 (26 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 3.88 (s, 3 H, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.95 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.96 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.93 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.04 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

Tabla 9.1 Datos analíticos de los compuestos **[HOO$^{R(n),R(m)}$]**, **$D_{1,1}$(*n*/*m*)**.

	Compuesto	Fórmula molecular	Peso molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calc. % C	Análisis calc. % H	Análisis exp. % C	Análisis exp. % H	T Fus. (ºC)
1	**$D_{1,1}$(1/12)**	$C_{28}H_{38}O_4 \cdot H_2O$	456.6	39	73.6	8.8	76.5	8.2	77
2	**$D_{1,1}$(1/14)**	$C_{30}H_{42}O_4 \cdot 1.25H_2O$	489.2	82	73.7	9.2	73.4	9.0	88
3	**$D_{1,1}$(1/16)**	$C_{32}H_{46}O_4 \cdot 0.5H_2O$	503.7	48	76.3	9.4	76.2	9.0	84
4	**$D_{1,1}$(1/18)**	$C_{34}H_{50}O_4 \cdot 3H_2O$	576.8	64	70.8	9.8	70.3	8.5	83
5	**$D_{1,1}$(4/12)**	$C_{31}H_{44}O_4 \cdot H_2O$	498.7	52	74.7	9.3	75.0	9.2	[a]
6	**$D_{1,1}$(4/14)**	$C_{33}H_{48}O_4 \cdot H_2O$	526.7	79	75.2	9.6	75.1	9.5	[a]
7	**$D_{1,1}$(4/16)**	$C_{35}H_{52}O_4 \cdot H_2O$	554.8	75	75.8	9.8	76.0	9.6	[a]
8	**$D_{1,1}$(4/18)**	$C_{37}H_{56}O_4 \cdot 0.5H_2O$	573.9	67	77.4	10.0	77.2	10.1	[a]
9	**$D_{1,1}$(6/12)**	$C_{33}H_{48}O_4 \cdot H_2O$	526.7	58	75.3	9.6	75.0	9.8	[a]
10	**$D_{1,1}$(6/14)**	$C_{35}H_{52}O_4 \cdot 2.5H_2O$	581.8	65	72.3	9.8	72.6	8.6	[a]
11	**$D_{1,1}$(6/16)**	$C_{37}H_{56}O_4 \cdot 1.25H_2O$	587.4	75	75.7	10.0	75.7	9.7	[a]
12	**$D_{1,1}$(6/18)**	$C_{39}H_{60}O_4 \cdot 1.5H_2O$	619.9	67	75.6	10.2	75.9	10.0	[a]
13	**$D_{1,1}$(8/12)**	$C_{35}H_{52}O_4 \cdot 2H_2O$	572.8	49	73.4	8.8	73.3	8.9	[a]
14	**$D_{1,1}$(8/14)**	$C_{37}H_{56}O_4 \cdot H_2O$	582.9	88	76.2	10.0	76.0	9.8	[a]
15	**$D_{1,1}$(8/16)**	$C_{39}H_{60}O_4 \cdot H_2O$	610.9	70	76.7	10.2	76.8	10.0	[a]
16	**$D_{1,1}$(8/18)**	$C_{41}H_{64}O_4 \cdot 2.5H_2O$	666.0	51	73.0	9.4	73.3	9.3	[a]
17	**$D_{1,1}$(10/12)**	$C_{37}H_{56}O_4 \cdot 2H_2O$	600.9	57	74.0	10.0	74.5	9.3	[a]
18	**$D_{1,1}$(10/14)**	$C_{39}H_{60}O_4 \cdot H_2O$	610.9	79	76.7	10.2	76.8	9.8	[a]
19	**$D_{1,1}$(10/16)**	$C_{41}H_{64}O_4 \cdot 1.5H_2O$	650.0	73	76.0	10.4	76.3	9.7	[a]
20	**$D_{1,1}$(10/18)**	$C_{43}H_{68}O_4 \cdot 1.5H_2O$	676.0	63	76.4	10.5	76.1	9.7	[a]
21	**$D_{1,1}$(12/14)**	$C_{41}H_{64}O_4 \cdot H_2O$	639.0	72	77.1	10.4	76.7	9.8	[a]
22	**$D_{1,1}$(12/16)**	$C_{43}H_{68}O_4 \cdot H_2O$	667.0	55	77.4	10.5	77.2	10.2	[a]
23	**$D_{1,1}$(12/18)**	$C_{45}H_{72}O_4 \cdot H_2O$	697.1	76	77.7	10.7	77.5	10.5	[a]
24	**$D_{1,1}$(14/16)**	$C_{45}H_{72}O_4 \cdot 1.5H_2O$	704.1	67	76.7	10.7	76.4	10.0	[a]
25	**$D_{1,1}$(14/18)**	$C_{47}H_{76}O_4 \cdot 2.5H_2O$	750.1	78	72.6	10.8	72.8	10.1	[a]
26	**$D_{1,1}$(16/18)**	$C_{49}H_{80}O_4 \cdot 2H_2O$	769.2	77	76.5	11.0	76.5	10.2	[a]

[a] No incluido al exhibir comportamiento LC

$D_{1,1}$(1/18) (4): ν_{max}/cm^{-1}: 3372d ν(O–H), 2918mf, 2849mf ν(C–H), 1684f ν(C=O)$_{enol}$, 1605mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.25 – 1.48 (30 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 3.88 (s, 3 H, CH_3), 4.02 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.93 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.96 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(4/12) (5): ν_{max}/cm^{-1}: 3392d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1673f ν(C=O)$_{enol}$, 1606mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 0.99

(3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.27 – 1.48 (20 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.93 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.96 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(4/14) (6): ν_{max}/cm^{-1}: 3379d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1672f $\nu(C{=}O)_{enol}$, 1606mf $\nu(C{=}C)_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 0.99 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.49 (24 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.93 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.96 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(4/16) (7): ν_{max}/cm^{-1}: 3383d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1673f $\nu(C{=}O)_{enol}$, 1607mf $\nu(C{=}C)_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 0.99 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.27 – 1.46 (28 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.92 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.95 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(4/18) (8): ν_{max}/cm^{-1}: 3379d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1687f $\nu(C{=}O)_{enol}$, 1608mf $\nu(C{=}C)_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 0.99 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.48 (32 H, m, CH_2), 1.80 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.93 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.96 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(6/12) (9): ν_{max}/cm^{-1}: 3383d ν(O–H), 2919mf, 2851mf ν(C–H), 1673f $\nu(C{=}O)_{enol}$, 1606mf $\nu(C{=}C)_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.49 (24 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.93 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.96 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(6/14) (10): ν_{max}/cm^{-1}: 3395d ν(O–H), 2921mf, 2852mf ν(C–H), 1685f $\nu(C{=}O)_{enol}$, 1606mf $\nu(C{=}C)_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.91 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.49 (28 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.93 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.96 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(6/16) (11): ν_{max}/cm^{-1}: 3377d ν(O–H), 2917mf, 2849mf ν(C–H), 1673f $\nu(C{=}O)_{enol}$, 1607mf $\nu(C{=}C)_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.90 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.27 – 1.50 (32 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.03 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.92 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.95 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(6/18) (12): ν_{max}/cm^{-1}: 3378d ν(O–H), 2918mf, 2849mf ν(C–H), 1687f ν(C=O)$_{enol}$, 1608mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.49 (36 H, m, CH_2), 1.80 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.03 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.72 (s, –CH=), 6.92 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.95 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(8/12) (13): ν_{max}/cm^{-1}: 3383d ν(O–H), 2920mf, 2852mf ν(C–H), 1672f ν(C=O)$_{enol}$, 1607mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (28 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.92 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.95 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(8/14) (14): ν_{max}/cm^{-1}: 3381d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1672f ν(C=O)$_{enol}$, 1607mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.27 – 1.49 (32 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.92 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.95 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(8/16) (15): ν_{max}/cm^{-1}: 3378d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1673f ν(C=O)$_{enol}$, 1607mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (36 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.92 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.95 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(8/18) (16): ν_{max}/cm^{-1}: 3383d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1673f ν(C=O)$_{enol}$, 1606mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.48 (40 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.92 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.95 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(10/12) (17): ν_{max}/cm^{-1}: 3383d ν(O–H), 2920mf, 2851mf ν(C–H), 1686f ν(C=O)$_{enol}$, 1606mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.27 – 1.45 (32 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.93 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.96 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(10/14) (18): ν_{max}/cm^{-1}: 3388d ν(O–H), 2920mf, 2850mf ν(C–H), 1672f ν(C=O)$_{enol}$, 1606mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.48 (36 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.93 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.96 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(10/16) (19): ν_{max}/cm^{-1}: 3378d ν(O–H), 2919mf, 2851mf ν(C–H), 1673f ν(C=O)$_{enol}$, 1606mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.49 (40 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.93 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.96 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(10/18) (20): ν_{max}/cm^{-1}: 3378d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1672f ν(C=O)$_{enol}$, 1606mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.49 (44 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.92 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.95 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(12/14) (21): ν_{max}/cm^{-1}: 3377d ν(O–H), 2916mf, 2849mf ν(C–H), 1671f ν(C=O)$_{enol}$, 1605mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.48 (40 H, m, CH_2), 1.80 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.72 (s, –CH=), 6.92 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.95 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(12/16) (22): ν_{max}/cm^{-1}: 3382d ν(O–H), 2917mf, 2850mf ν(C–H), 1671f ν(C=O)$_{enol}$, 1605mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.25– 1.47 (44 H, m, CH_2), 1.80 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.92 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.95 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(12/18) (23): ν_{max}/cm^{-1}: 3383d ν(O–H), 2917mf, 2849mf ν(C–H), 1685f ν(C=O)$_{enol}$, 1607mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (48 H, m, CH_2), 1.80 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (s, –CH=), 6.92 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.95 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(14/16) (24): ν_{max}/cm^{-1}: 3377d ν(O–H), 2920mf, 2850mf ν(C–H), 1680f ν(C=O)$_{enol}$, 1606mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.25 – 1.47 (48 H, m, CH_2), 1.80 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.72 (s, –CH=), 6.93 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.96 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(14/18) (25): ν_{max}/cm^{-1}: 3377d ν(O–H), 2918mf, 2849mf ν(C–H), 1687f ν(C=O)$_{enol}$, 1607mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.25– 1.48 (52 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.72 (s, –CH=), 6.92 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.95 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

$D_{1,1}$(16/18) (26): ν_{max}/cm^{-1}: 3382d ν(O–H), 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1679f ν(C=O)$_{enol}$, 1607mf ν(C=C)$_{Ar + enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.25 – 1.48 (56 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.72 (s, –CH=), 6.92 (d, ^3J 9.0, $H_{m'}$) y 6.95 (d, ^3J 9.0, H_m) (4 H), 7.94 (d, ^3J 9.0, $H_{o'}$) y 8.05 (d, ^3J 9.0, H_o) (4 H), 17.15 (s, OH).

9.2.2 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo [BF_2(OO$^{R(n)R(m)}$)], [BF_2]$_{1,1}$(*n*/*m*) (27 – 52)

A una disolución en 50 mL de diclorometano de 1 mmol de la correspondiente dicetona (ver preparación en el apartado 9.2.1) se le adicionaron 1.05 mmol de hidruro sódico (suspensión al 60 % en aceite mineral). La mezcla se agitó vigorosamente a temperatura ambiente durante 10 minutos, tiempo tras el cual se añadieron, gota a gota, 0.2 mL de $HBF_4 \cdot Et_2O$. La dispersión se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 24 h y a continuación se enfrió a -18 ºC. El sólido amarillo formado fue filtrado a vacío y purificado por cromatografía en columna empleando diclorometano como eluyente y gel de sílice como fase estacionaria.

En la tabla 9.2 se recopilan los rendimientos, temperaturas de fusión y datos analíticos de todos los complejos, y a continuación, se listan las señales obtenidas en los espectros ^{1}H-RMN y ^{19}F-RMN junto con su asignación, así como las principales absorciones de los espectros IR registrados en pastilla de KBr.

Caracterización espectroscópica de los compuestos [BF_2(OO$^{R(n)R(m)}$)], difluoruro 1-(4'-alquiloxifenil)-3-(4''-alquiloxifenil)-propano-1,3-dionato boro, [BF_2]$_{1,1}$(*n*/*m*) (27 – 52)

[BF_2]$_{1,1}$(1/12) (27): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2851mf ν(C–H), 1606mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1562f ν(C=O)$_{enolato}$, 1503f ν(C=C)$_{enolato}$, 1379m ν(B–O), 1039m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.27 – 1.48 (18 H, m, CH_2), 1.83 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 3.92 (3 H, s, CH_3), 4.06 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.01 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.4.

[BF_2]$_{1,1}$(1/14) (28): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2849mf ν(C–H), 1606mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1562f ν(C=O)$_{enolato}$, 1509f ν(C=C)$_{enolato}$, 1383m ν(B–O), 1022m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.48 (22 H, m, CH_2), 1.83 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 3.93 (3 H, s, CH_3), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.01 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.4.

Tabla 9.2 Datos analíticos de los compuestos **[BF$_2$(OO$^{R(n),R(m)}$)]**, **[BF$_2$]$_{1,1}$(*n*/*m*)**.

	Compuesto	Fórmula molecular	Peso molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calc. % C	Análisis calc. % H	Análisis exp. % C	Análisis exp. % H	T Fus. (ºC)
27	**[BF$_2$]$_{1,1}$(1/12)**	$C_{28}H_{37}BF_2O_4$	486.4	38	69.1	7.7	69.3	7.6	154
28	**[BF$_2$]$_{1,1}$(1/14)**	$C_{30}H_{41}BF_2O_4$	514.5	44	70.0	8.0	69.8	7.7	155
29	**[BF$_2$]$_{1,1}$(1/16)**	$C_{32}H_{45}BF_2O_4$	542.5	35	70.9	8.4	70.9	8.2	154
30	**[BF$_2$]$_{1,1}$(1/18)**	$C_{34}H_{49}BF_2O_4$	570.6	51	71.6	8.7	71.8	8.3	153
31	**[BF$_2$]$_{1,1}$(4/12)**	$C_{31}H_{43}BF_2O_4$	528.5	62	70.5	8.2	70.8	7.8	[a]
32	**[BF$_2$]$_{1,1}$(4/14)**	$C_{33}H_{47}BF_2O_4$	556.5	54	71.2	8.5	70.9	8.3	[a]
33	**[BF$_2$]$_{1,1}$(4/16)**	$C_{35}H_{51}BF_2O_4$	584.6	64	71.9	8.8	71.6	8.5	[a]
34	**[BF$_2$]$_{1,1}$(4/18)**	$C_{37}H_{55}BF_2O_4$	612.6	66	72.5	9.1	72.4	9.3	[a]
35	**[BF$_2$]$_{1,1}$(6/12)**	$C_{33}H_{47}BF_2O_4$	556.5	50	71.2	8.5	70.8	8.4	[a]
36	**[BF$_2$]$_{1,1}$(6/14)**	$C_{35}H_{51}BF_2O_4$	584.6	54	71.9	8.8	71.7	8.7	[a]
37	**[BF$_2$]$_{1,1}$(6/16)**	$C_{37}H_{55}BF_2O_4$	612.6	58	72.5	9.1	72.9	9.0	[a]
38	**[BF$_2$]$_{1,1}$(6/18)**	$C_{39}H_{59}BF_2O_4$	640.7	64	73.1	9.3	73.0	9.1	[a]
39	**[BF$_2$]$_{1,1}$(8/12)**	$C_{35}H_{51}BF_2O_4$	584.6	70	71.9	8.8	71.7	8.7	[a]
40	**[BF$_2$]$_{1,1}$(8/14)**	$C_{37}H_{55}BF_2O_4$	612.6	65	72.5	9.1	72.1	8.7	[a]
41	**[BF$_2$]$_{1,1}$(8/16)**	$C_{39}H_{59}BF_2O_4$	640.7	72	73.1	9.3	73.3	9.0	[a]
42	**[BF$_2$]$_{1,1}$(8/18)**	$C_{41}H_{63}BF_2O_4$	668.7	69	73.6	9.5	73.4	9.5	[a]
43	**[BF$_2$]$_{1,1}$(10/12)**	$C_{37}H_{55}BF_2O_4$	612.6	68	72.5	9.1	72.0	8.7	[a]
44	**[BF$_2$]$_{1,1}$(10/14)**	$C_{39}H_{59}BF_2O_4$	640.7	59	73.1	9.3	72.6	9.0	[a]
45	**[BF$_2$]$_{1,1}$(10/16)**	$C_{41}H_{63}BF_2O_4$	668.7	75	73.6	9.5	73.5	9.2	[a]
46	**[BF$_2$]$_{1,1}$(10/18)**	$C_{43}H_{67}BF_2O_4$	696.6	71	74.1	9.7	74.1	9.4	[a]
47	**[BF$_2$]$_{1,1}$(12/14)**	$C_{41}H_{63}BF_2O_4$	668.7	80	73.6	9.5	73.4	9.2	[a]
48	**[BF$_2$]$_{1,1}$(12/16)**	$C_{43}H_{67}BF_2O_4$	696.6	74	74.1	9.7	73.9	9.2	[a]
49	**[BF$_2$]$_{1,1}$(12/18)**	$C_{45}H_{71}BF_2O_4$	724.9	82	74.6	9.9	74.2	9.5	[a]
50	**[BF$_2$]$_{1,1}$(14/16)**	$C_{45}H_{71}BF_2O_4$	724.9	84	74.6	9.9	74.2	9.4	[a]
51	**[BF$_2$]$_{1,1}$(14/18)**	$C_{47}H_{75}BF_2O_4$	752.9	69	75.0	10.0	74.8	9.4	[a]
52	**[BF$_2$]$_{1,1}$(16/18)**	$C_{49}H_{79}BF_2O_4$	781.0	65	75.3	10.2	75.1	9.5	[a]

[a] No incluido al exhibir comportamiento LC

[BF$_2$]$_{1,1}$(1/16) (29): ν_{max}/cm^{-1}: 2921mf, 2848mf ν(C–H), 1607mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1560f ν(C=O)$_{enolato}$, 1502f ν(C=C)$_{enolato}$, 1377m ν(B–O), 1037m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.49 (26 H, m, CH_2), 1.83 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 3.93 (3 H, s, CH_3), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.01 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.4.

[BF$_2$]$_{1,1}$(1/18) (30): ν_{max}/cm^{-1}: 2921mf, 2849mf ν(C–H), 1607mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1553f ν(C=O)$_{enolato}$, 1503f ν(C=C)$_{enolato}$, 1375m ν(B–O), 1036m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$;

Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (30 H, m, CH_2), 1.83 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 3.92 (3 H, s, CH_3), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.01 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.12 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.4.

$[BF_2]_{1,1}$(4/12) (31): ν_{max}/cm^{-1}: 2924mf, 2851mf ν(C–H), 1606mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1548f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 15092 $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1378m ν(B–O), 1038m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.00 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.27 – 1.48 (20 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(4/14) (32): ν_{max}/cm^{-1}: 2921mf, 2850mf ν(C–H), 1607mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1561f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1503f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1378m ν(B–O), 1033m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.00 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.48 (24 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(4/16) (33): ν_{max}/cm^{-1}: 2921mf, 2850mf ν(C–H), 1606mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1562f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1503f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1378m ν(B–O), 1030m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.00 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.48 (28 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(4/18) (34): ν_{max}/cm^{-1}: 2916mf, 2849mf ν(C–H), 1606mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1549f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1498f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1374m ν(B–O), 1033m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.00 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (32 H, m, CH_2), 1.82 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(6/12) (35): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2851mf ν(C–H), 1607mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1562f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1503f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1376m ν(B–O), 1036m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (24 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(6/14) (36): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2851mf ν(C–H), 1607mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1562f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1504f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1378m ν(B–O), 1036m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (28 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5,

CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(6/16) (37): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2851mf ν(C–H), 1609mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1564f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1505f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1379m ν(B–O), 1035m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.48 (32 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(6/18) (38): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2849mf ν(C–H), 1607mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1559f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1499f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1376m ν(B–O), 1033m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.48 (36 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.06 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(8/12) (39): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2852mf ν(C–H), 1608mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1556f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1502f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1376m ν(B–O), 1036m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.90 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.28 – 1.47 (28 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.08 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.99 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(8/14) (40): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2851mf ν(C–H), 1608mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1561f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1503f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1378m ν(B–O), 1036m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.27 – 1.48 (32 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.08 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.99 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(8/16) (41): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2851mf ν(C–H), 1607mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1561f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1504f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1378m ν(B–O), 1036m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.27 – 1.47 (36 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.99 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(8/18) (42): ν_{max}/cm^{-1}: 2921mf, 2850mf ν(C–H), 1608mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1562f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1504f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1378m ν(B–O), 1035m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (40 H, m, CH_2), 1.82 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(10/12) (43): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2851mf ν(C–H), 1607mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1562f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1504f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1378m ν(B–O), 1036m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$;

Me_4Si)/ppm: 0.89 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.49 (32 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.99 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.10 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(10/14) (44): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2851mf ν(C–H), 1608mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1563f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1504f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1379m ν(B–O), 1036m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (36 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(10/16) (45): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2851mf ν(C–H), 1608mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1563f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1504f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1379m ν(B–O), 1035m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.48 (40 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(10/18) (46): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2851mf ν(C–H), 1608mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1563f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1504f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1378m ν(B–O), 1035m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.45 (44 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(12/14) (47): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2851mf ν(C–H), 1608mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1563f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1504f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1379m ν(B–O), 1036m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.89 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.27 – 1.47 (40 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.99 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(12/16) (48): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2850mf ν(C–H), 1609mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1562f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1504f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1376m ν(B–O), 1035m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.46 (44 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.06 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(12/18) (49): ν_{max}/cm^{-1}: 2921mf, 2850mf ν(C–H), 1607mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1563f $\nu(C{=}O)_{enolato}$, 1504f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1379m ν(B–O), 1035m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (48 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.06 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.99 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(14/16) (50): ν_{max}/cm^{-1}: 2921mf, 2850mf ν(C–H), 1607mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1563f $\nu(C=O)_{enolato}$, 1504f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1379m ν(B–O), 1036m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (48 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.12 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(14/18) (51): ν_{max}/cm^{-1}: 2921mf, 2850mf ν(C–H), 1608mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1563f $\nu(C=O)_{enolato}$, 1504f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1379m ν(B–O), 1035m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (52 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.5.

$[BF_2]_{1,1}$(16/18) (52): ν_{max}/cm^{-1}: 2921mf, 2850mf ν(C–H), 1608mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1563f $\nu(C=O)_{enolato}$, 1504f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1379m ν(B–O), 1035m ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (56 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.00 (1 H, s, H*2*), 7.00 (4 H, d, ^3J 9.0, H_m), 8.11 (4 H, d, ^3J 9.0, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.6.

9.2.3 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo $[HOO^{R(n)x,R(m)y}]$, $D_{x,y}(n/m)$ (53 – 79)

La obtención de los derivados se llevó a cabo mediante una síntesis en dos etapas. En primer lugar, fue necesario sintetizar, por reacción de alquilación de Williamson, los precursores de tipo acetofenona y benzoato, portadores de los grupos alquiloxi requeridos según los productos finales, que se obtuvieron, en una segunda etapa por reacción condensación de Claisen entre los primeros.

Primera etapa: Síntesis de Williamson. Se llevó a cabo de forma semejante a la descrita en el apartado 9.2.1, siguiendo los métodos descritos en la literatura.[6,7] El procedimiento general se describe a continuación: Sobre una disolución en 200 mL de acetona de la cantidad adecuada del correspondiente 4-hidroxiacetofenona, 3,5-dihidroxiacetofenona, 3,5-dihidroxibenzoato de metilo o 3,4,5-trihidroxibenzoato de metilo se añadieron los equivalentes necesarios del correspondiente bromuro de alquilo ($C_nH_{2n+1}Br$, n = 12, 14, 16 ó 18) para producir la alquilación en todos los grupos hidroxilo, un exceso de carbonato potásico anhidro, y una punta de espátula de yoduro potásico. La mezcla se mantuvo a reflujo durante un tiempo variable en función del número de cadenas alquílicas presentes en el producto final, tiempo tras el cual se filtró en caliente para eliminar los restos inorgánicos. La disolución se llevó a sequedad y el sólido obtenido se recristalizó en una mezcla de tetrahidrofurano y acetona, se filtró y lavó con porciones pequeñas de

hexano frio. Todos los productos se obtuvieron como sólidos blancos, con rendimientos en torno al 90 %.

En la tabla 9.3 se indican las cantidades empleadas de cada reactivo y los tiempos de reacción para cada tipo de producto obtenido.

Tabla 9.3 Condiciones de reacción para la obtención de los distintos tipos de producto de alquilación de Williamson.

Producto	Precursor (mmol)	Bromuro de alquilo (mmol)	Carbonato potásico (mmol)	Tiempo de reacción (horas)
4-alquiloxiacetofenona	75	75	112.5	48
3,5-dialquiloxiacetofenona	30	60	90	72
3,5-dialquiloxibenzoato de metilo	30	60	180	72
3,4,5-trialquiloxibenzoato de metilo	30	90	240	96

Segunda etapa: Condensación de Claisen. Para los tres tipos de β-dicetonas, el procedimiento seguido fue semejante a los descritos previamente.[8-11] Se detalla a continuación el empleado para los compuestos de tipo $\mathbf{D_{1,2}(\boldsymbol{n}/\boldsymbol{m})}$: Sobre una disolución de 3 mmol de 4-alquiloxiacetofenona en 75 mL de 1,2-dimetoxietano se añadieron 7.5 mmol de una suspensión de hidruro sódico al 60% en aceite mineral. Transcurridos 60 minutos se adicionaron durante 5 minutos 3 mmol del 3,5-dialquiloxibenzoato de metilo correspondiente. Esta mezcla se calentó a reflujo durante 24 horas, tras las cuales, la suspensión obtenida se enfrió hasta temperatura ambiente y se vertió sobre 100 mL de hielo, para, a continuación, añadir la cantidad necesaria de HCl (36 %) hasta alcanzar un pH = 2, momento en el que se formó una grasa de color marrón. Se adicionaron sobre la mezcla 100 mL de éter etílico. La fase etérea se decantó, lavó con agua (8 × 50 mL) y secó sobre sulfato magnésico anhidro. Tras eliminar el disolvente, el residuo pastoso obtenido se purificó por cromatografía en gel de sílice empleando como eluyente una mezcla hexano/éter etílico 15:1. El producto grasiento obtenido se recristalizó en una mezcla de cloroformo y metanol para dar lugar a un sólido blanco que se filtró y secó a vacío. Los derivados $\mathbf{D_{1,3}(\boldsymbol{n}/\boldsymbol{m})}$ y $\mathbf{D_{2,3}(\boldsymbol{n}/\boldsymbol{m})}$ se obtuvieron empleando el mismo procedimiento, partiendo de los correspondientes precursores 4-alquiloxiacetofenona y 3,4,5-trialquiloxibenzoato de metilo para los primeros y 3,5-dialquiloxiacetofenona y 3,4,5-trialquiloxibenzoato de metilo para los segundos, y utilizando una mezcla eluyente hexano/éter etílico para la cromatografía en proporción 13:1 y 10:1, respectivamente.

En la tabla 9.4 se recopilan los rendimientos, temperaturas de fusión y datos analíticos de todas las especies. Las bandas de absorción más destacadas de los espectros IR en estado sólido así como la asignación de las señales ^{1}H-RMN se indican como listado.

Tabla 9.4 Datos analíticos de los compuestos **[HOO$^{R(n)x,R(m)y}$]**, **$D_{x,y}$(*n*/*m*)**.

Compuesto		Fórmula molecular	Peso molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calc. % C	% H	Análisis exp. % C	% H	T Fus. (ºC)
53	**$D_{1,2}$(12/12)**	$C_{51}H_{84}O_5 \cdot 0.5H_2O$	777.2	42	78.8	10.9	78.5	10.5	53
54	**$D_{1,2}$(14/14)**	$C_{57}H_{96}O_5 \cdot 0.5H_2O$	870.4	48	78.7	11.2	78.4	10.6	56
55	**$D_{1,2}$(16/16)**	$C_{63}H_{108}O_5 \cdot 0.5H_2O$	954.5	60	79.3	11.5	79.4	11.0	64
56	**$D_{1,2}$(18/18)**	$C_{69}H_{120}O_5 \cdot 4H_2O$	1101.8	45	75.2	11.7	74.9	11.3	65
57	**$D_{1,2}$(12/14)**	$C_{55}H_{92}O_5 \cdot H_2O$	851.3	45	77.6	11.1	77.6	10.7	52
58	**$D_{1,2}$(12/16)**	$C_{59}H_{100}O_5 \cdot 2H_2O$	925.5	58	76.6	11.3	76.6	10.9	62
59	**$D_{1,2}$(12/18)**	$C_{63}H_{108}O_5 \cdot H_2O$	963.5	53	78.6	11.5	78.8	11.2	56
60	**$D_{1,3}$(12/12)**	$C_{63}H_{108}O_6$	961.5	48	78.7	11.3	78.6	10.8	58
61	**$D_{1,3}$(14/14)**	$C_{71}H_{124}O_6 \cdot H_2O$	1091.8	63	78.1	11.6	77.5	11.0	67
62	**$D_{1,3}$(16/16)**	$C_{79}H_{140}O_6 \cdot H_2O$	1204.0	74	78.8	11.8	78.8	11.4	72
63	**$D_{1,3}$(18/18)**	$C_{85}H_{152}O_6 \cdot 2H_2O$	1334.2	52	78.3	12.0	78.2	11.6	80
64	**$D_{1,3}$(12/14)**	$C_{69}H_{120}O_6 \cdot H_2O$	1063.7	54	77.9	11.5	77.4	11.0	67
65	**$D_{1,3}$(12/16)**	$C_{75}H_{132}O_6 \cdot H_2O$	1147.9	72	78.5	11.7	78.3	11.3	76
66	**$D_{1,3}$(12/18)**	$C_{81}H_{144}O_6 \cdot H_2O$	1232.0	68	78.9	11.9	78.6	11.5	79
67	**$D_{2,3}$(12/12)**	$C_{75}H_{132}O_7$	1145.9	45	78.6	11.6	79.0	11.1	52
68	**$D_{2,3}$(14/14)**	$C_{85}H_{152}O_7 \cdot 0.5H_2O$	1295.1	58	78.8	11.9	78.9	11.3	63
69	**$D_{2,3}$(16/16)**	$C_{95}H_{172}O_7 \cdot H_2O$	1444.4	53	79.0	12.1	78.8	11.7	75
70	**$D_{2,3}$(18/18)**	$C_{105}H_{192}O_7 \cdot 3H_2O$	1620.7	61	77.8	12.2	77.6	11.8	80
71	**$D_{2,3}$(12/14)**	$C_{81}H_{144}O_7$	1230.0	52	79.0	11.2	78.7	11.1	64
72	**$D_{2,3}$(12/16)**	$C_{87}H_{156}O_7 \cdot H_2O$	1332.2	60	77.6	11.7	77.9	11.2	77
73	**$D_{2,3}$(12/18)**	$C_{93}H_{168}O_7 \cdot H_2O$	1416.3	67	78.0	11.9	78.1	11.4	82
74	**$D_{2,3}$(14/12)**	$C_{79}H_{140}O_7$	1202.0	42	78.9	11.7	78.6	11.2	44
75	**$D_{2,3}$(14/16)**	$C_{91}H_{164}O_7$	1370.3	50	79.8	12.0	79.6	11.5	57
76	**$D_{2,3}$(14/18)**	$C_{97}H_{176}O_7$	1454.4	66	80.1	12.2	79.9	11.6	50
77	**$D_{2,3}$(16/12)**	$C_{83}H_{148}O_7$	1258.1	35	79.2	11.8	79.5	11.4	43
78	**$D_{2,3}$(16/14)**	$C_{89}H_{160}O_7$	1342.2	48	79.6	12.0	79.8	11.6	54
79	**$D_{2,3}$(16/18)**	$C_{101}H_{184}O_7$	1510.5	70	80.3	12.2	79.8	11.8	46

Caracterización espectroscópica de los compuestos [HOO$^{R(n),R(m)2}$], 1-(4'-alquiloxifenil)-3-(3'',5''-dialquiloxifenil)-propano-1,3-diona, $D_{1,2}$(*n*/*m*) (53 – 59)

$D_{1,2}$(12/12) (53): ν_{max}/cm^{-1}: 3332d ν(O–H), 2917mf, 2849mf ν(C–H), 1683f ν(C=O), 1587mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (9 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.27 – 1.48 (54 H, m, CH_2), 1.79 (6 H, m, CH_2), 3.96 – 4.05 (6 H, m, OCH_2), 6.62 (1 H, t, ^4J 2.1, H4''), 6.74 (1 H, s, H2), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.9, H3' y H5'), 7.08 (2 H, d, ^4J 2.1, H2'' y H6''), 7.95 (2 H, d, ^3J 8.9, H2' y H6'), 16.97 (1 H, s, OH).

$D_{1,2}$(14/14) (53): ν_{max}/cm^{-1}: 3362d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1688f ν(C=O), 1604mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (9 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.48 (66 H, m, CH_2), 1.79 (6 H, m, CH_2), 3.95 – 4.05 (6 H, m, OCH_2), 6.62 (1 H, t, ^4J 2.1, H4''), 6.73 (1 H, s, H2), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.9, H3' y H5'), 7.08 (2 H, d, ^4J 2.1, H2'' y H6''), 7.95 (2 H, d, ^3J 8.9, H2' y H6'), 16.99 (1 H, s, OH).

$D_{1,2}$(16/16) (55): ν_{max}/cm^{-1}: 3372d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1688f ν(C=O), 1604mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (9 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.48 (78 H, m, CH_2), 1.79 (6 H, m, CH_2), 3.97 – 4.05 (6 H, m, OCH_2), 6.62 (1 H, t, ^4J 2.1, H4''), 6.74 (1 H, s, H2), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.9, H3' y H5'), 7.08 (2 H, d, ^4J 2.1, H2'' y H6''), 7.95 (2 H, d, ^3J 8.9, H2' y H6'), 16.97 (1 H, s, OH).

$D_{1,2}$(18/18) (56): ν_{max}/cm^{-1}: 3380d ν(O–H), 2917mf, 2850mf ν(C–H), 1687f ν(C=O), 1604mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (9 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.25 – 1.48 (90 H, m, CH_2), 1.80 (6 H, m, CH_2), 3.97 – 4.04 (6 H, m, OCH_2), 6.62 (1 H, t, ^4J 2.1, H4''), 6.73 (1 H, s, H2), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.9, H3' y H5'), 7.08 (2 H, d, ^4J 2.1, H2'' y H6''), 7.95 (2 H, d, ^3J 8.9, H2' y H6'), 16.97 (1 H, s, OH).

$D_{1,2}$(12/14) (57): ν_{max}/cm^{-1}: 3378d ν(O–H), 2917mf, 2850mf ν(C–H), 1687f ν(C=O), 1604mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (9 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.48 (52 H, m, CH_2), 1.78 (6 H, m, CH_2), 3.95 – 4.02 (6 H, m, OCH_2), 6.61 (1 H, t, ^4J 2.1, H4''), 6.73 (1 H, s, H2), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.9, H3' y H5'), 7.08 (2 H, d, ^4J 2.1, H2'' y H6''), 7.94 (2 H, d, ^3J 8.9, H2' y H6'), 16.97 (1 H, s, OH).

$D_{1,2}$(12/16) (58): ν_{max}/cm^{-1}: 3377d ν(O–H), 2917mf, 2850mf ν(C–H), 1689f ν(C=O), 1603mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (9 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.48 (70 H, m, CH_2), 1.79 (6 H, m, CH_2), 3.97 – 4.05 (6 H, m, OCH_2), 6.63 (1 H, t, ^4J 2.1, H4''), 6.73 (1 H, s, H2), 6.92 (2 H, d, ^3J 8.9, H3' y H5'), 7.06 (2 H, d, ^4J 2.1, H2'' y H6''), 8.00 (2 H, d, ^3J 8.9, H2' y H6'), 17.01 (1 H, s, OH).

$D_{1,2}$(12/18) (59): ν_{max}/cm^{-1}: 3357d ν(O–H), 2917mf, 2850mf ν(C–H), 1688f ν(C=O), 1605mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (9 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.48 (78 H, m, CH_2), 1.79 (6 H, m, CH_2), 3.97 – 4.05 (6 H, m, OCH_2), 6.62 (1 H, t, ^4J 2.1, H4''), 6.73 (1 H, s, H2), 6.94 (2 H, d, ^3J 8.9, H3' y H5'), 7.08 (2 H, d, ^4J 2.1, H2'' y H6''), 7.95 (2 H, d, ^3J 8.9, H2' y H6'), 16.97 (1 H, s, OH).

Caracterización espectroscópica de los compuestos [HOO$^{R(n),R(m)3}$], 1-(4'-alquiloxifenil)-3-(3'',4'',5''-trialquiloxifenil)-propano-1,3-diona, $D_{1,3}$(*n*/*m*) (60 – 66)

$D_{1,3}$(12/12) (60): ν_{max}/cm^{-1}: 3377d ν(O–H), 2917mf, 2849mf ν(C–H), 1683f ν(C=O), 1605mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.27 –

1.47 (72 H, m, CH_2), 1.71 – 1.86 (8 H, m, CH_2), 4.01 – 4.08 (8 H, m, OCH_2), 6.68 (1 H, s, H2), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.9, H3' y H5'), 7.17 (2 H, s, H2'' y H6''), 7.95 (2 H, d, ^3J 8.9, H2' y H6'), 17.12 (1 H, s, OH).

$D_{1,3}$(14/14) (61): ν_{max}/cm^{-1}: 3373d ν(O–H), 2917mf, 2849mf ν(C–H), 1682f ν(C=O), 1606mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.47 (88 H, m, CH_2), 1.77 – 1.88 (8 H, m, CH_2), 4.00 – 4.06 (8 H, m, OCH_2), 6.68 (1 H, s, H2), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.9, H3' y H5'), 7.17 (2 H, s, H2'' y H6''), 7.95 (2 H, d, ^3J 8.9, H2' y H6'), 17.12 (1 H, s, OH).

$D_{1,3}$(16/16) (62): ν_{max}/cm^{-1}: 3387d ν(O–H), 2917mf, 2849mf ν(C–H), 1683f ν(C=O), 1605mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.25 – 1.47 (104 H, m, CH_2), 1.75 – 1.86 (8 H, m, CH_2), 4.00 – 4.08 (8 H, m, OCH_2), 6.68 (1 H, s, H2), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.9, H3' y H5'), 7.17 (2 H, s, H2'' y H6''), 7.95 (2 H, d, ^3J 8.9, H2' y H6'), 17.11 (1 H, s, OH).

$D_{1,3}$(18/18) (63): ν_{max}/cm^{-1}: 3376d ν(O–H), 2917mf, 2849mf ν(C–H), 1683f ν(C=O), 1605mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (12 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.25 – 1.47 (116 H, m, CH_2), 1.75 – 1.86 (8 H, m, CH_2), 4.00 – 4.08 (8 H, m, OCH_2), 6.68 (1 H, s, H2), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.9, H3' y H5'), 7.17 (2 H, s, H2'' y H6''), 7.95 (2 H, d, ^3J 8.9, H2' y H6'), 17.17 (1 H, s, OH).

$D_{1,3}$(12/14) (64): ν_{max}/cm^{-1}: 3386d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1681f ν(C=O), 1605mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.47 (84 H, m, CH_2), 1.70 – 1.86 (8 H, m, CH_2), 4.00 – 4.06 (8 H, m, OCH_2), 6.68 (1 H, s, H2), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.9, H3' y H5'), 7.17 (2 H, s, H2'' y H6''), 7.95 (2 H, d, ^3J 8.9, H2' y H6'), 17.11 (1 H, s, OH).

$D_{1,3}$(12/16) (65): ν_{max}/cm^{-1}: 3392d ν(O–H), 2917mf, 2850mf ν(C–H), 1682fν(C=O), 1605mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (12 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.25 – 1.47 (96 H, m, CH_2), 1.77 – 1.86 (8 H, m, CH_2), 3.99 – 4.05 (8 H, m, OCH_2), 6.68 (1 H, s, H2), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.9, H3' y H5'), 7.17 (2 H, s, H2'' y H6''), 7.95 (2 H, d, ^3J 8.9, H2' y H6'), 17.12 (1 H, s, OH).

$D_{1,3}$(12/18) (66): ν_{max}/cm^{-1}: 3387d ν(O–H), 2917mf, 2850mf ν(C–H), 1683f ν(C=O), 1606mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (12 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.25 – 1.47 (108 H, m, CH_2), 1.77 – 1.85 (8 H, m, CH_2), 3.99 – 4.05 (8 H, m, OCH_2), 6.68 (1 H, s, H2), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.9, H3' y H5'), 7.17 (2 H, s, H2'' y H6''), 7.95 (2 H, d, ^3J 8.9, H2' y H6'), 17.11 (1 H, s, OH).

Caracterización espectroscópica de los compuestos [HOO$^{R(n)2,R(m)3}$], 1-(3',5'-dialquiloxifenil)-3-(3'',4'',5''-trialquiloxifenil)-propano-1,3-diona, $D_{2,3}$(*n*/*m*) (67 – 79)

$D_{2,3}$(12/12) (67): ν_{max}/cm^{-1}: 3362d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1682f ν(C=O), 1591mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.47 (90 H, m, CH_2), 1.78 – 1.88 (10 H, m, CH_2), 3.98 – 4.08 (10 H, m, OCH_2), 6.63 (1 H, t, ^4J 2.0, H4'), 6.69 (1 H, s, H2), 7.08 (2 H, d, ^4J 2.0, H2' y H6'), 7.18 (2 H, s, H2'' y H6''), 16.99 (1 H, s, OH).

$D_{2,3}$(14/14) (68): ν_{max}/cm^{-1}: 3382d ν(O–H), 2917mf, 2849mf ν(C–H), 1683f ν(C=O), 1588mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.47 (110 H, m, CH_2), 1.75 – 1.82 (10 H, m, CH_2), 4.00 – 4.06 (10 H, m, OCH_2), 6.63 (1 H, t, ^4J 2.0, H4'), 6.69 (1 H, s, H2), 7.08 (2 H, d, ^4J 2.0, H2' y H6'), 7.18 (2 H, s, H2'' y H6''), 16.97 (1 H, s, OH).

$D_{2,3}$(16/16) (69): ν_{max}/cm^{-1}: 3402d ν(O–H), 2917mf, 2849mf ν(C–H), 1683f ν(C=O), 1587mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.25 – 1.47 (130 H, m, CH_2), 1.78 – 1.84 (10 H, m, CH_2), 3.98 – 4.08 (10 H, m, OCH_2), 6.63 (1 H, t, ^4J 2.0, H4'), 6.68 (1 H, s, H2), 7.08 (2 H, d, ^4J 2.0, H2' y H6'), 7.18 (2 H, s, H2'' y H6''), 16.97 (1 H, s, OH).

$D_{2,3}$(18/18) (70): ν_{max}/cm^{-1}: 3377d ν(O–H), 2917mf, 2850mf ν(C–H), 1683f ν(C=O), 1588mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (15 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.25 – 1.47 (150 H, m, CH_2), 1.73 – 1.86 (10 H, m, CH_2), 3.98 – 4.08 (10 H, m, OCH_2), 6.63 (1 H, t, ^4J 2.0, H4'), 6.68 (1 H, s, H2), 7.08 (2 H, d, ^4J 2.0, H2' y H6'), 7.18 (2 H, s, H2'' y H6''), 16.97 (1 H, s, OH).

$D_{2,3}$(12/14) (71): ν_{max}/cm^{-1}: 3377d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1683f ν(C=O), 1589mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.25 – 1.47 (102 H, m, CH_2), 1.73 – 1.86 (10 H, m, CH_2), 3.98 – 4.08 (10 H, m, OCH_2), 6.63 (1 H, t, ^4J 2.0, H4'), 6.68 (1 H, s, H2), 7.08 (2 H, d, ^4J 2.0, H2' y H6'), 7.18 (2 H, s, H2'' y H6''), 16.98 (1 H, s, OH).

$D_{2,3}$(12/16) (72): ν_{max}/cm^{-1}: 3378d ν(O–H), 2918mf, 2849mf ν(C–H), 1683f ν(C=O), 1588mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.25 – 1.47 (114 H, m, CH_2), 1.73 – 1.86 (10 H, m, CH_2), 3.98 – 4.08 (10 H, m, OCH_2), 6.63 (1 H, t, ^4J 2.0, H4'), 6.68 (1 H, s, H2), 7.08 (2 H, d, ^4J 2.0, H2' y H6'), 7.18 (2 H, s, H2'' y H6''), 16.99 (1 H, s, OH).

$D_{2,3}$(12/18) (73): ν_{max}/cm^{-1}: 3376d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1683f ν(C=O), 1587mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.25 – 1.47 (126 H, m, CH_2), 1.75 – 1.86 (10 H, m, CH_2), 3.98 – 4.08 (10 H, m, OCH_2), 6.63 (1 H, t, ^4J 2.0, H4'), 6.68 (1 H, s, H2), 7.08 (2 H, d, ^4J 2.0, H2' y H6'), 7.18 (2 H, s, H2'' y H6''), 17.00 (1 H, s, OH).

$D_{2,3}$(14/12) (74): ν_{max}/cm^{-1}: 3383d ν(O–H), 2920mf, 2851mf ν(C–H), 1697f ν(C=O), 1592mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.27 – 1.47 (98 H, m, CH_2), 1.71 – 1.86 (10 H, m, CH_2), 3.99 – 4.08 (10 H, m, OCH_2), 6.63 (1 H, t, ^4J 2.0, H4'), 6.69 (1 H, s, H2), 7.08 (2 H, d, ^4J 2.0, H2' y H6'), 7.18 (2 H, s, H2'' y H6''), 17.00 (1 H, s, OH).

$D_{2,3}$(14/16) (75): ν_{max}/cm^{-1}: 3376d ν(O–H), 2920mf, 2851mf ν(C–H), 1704f ν(C=O), 1590mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.47 (122 H, m, CH_2), 1.69 – 1.89 (10 H, m, CH_2), 3.98 – 4.08 (10 H, m, OCH_2), 6.63 (1 H, t, ^4J 2.0, H4'), 6.69 (1 H, s, H2), 7.08 (2 H, d, ^4J 2.0, H2' y H6'), 7.18 (2 H, s, H2'' y H6''), 17.00 (1 H, s, OH).

$D_{2,3}$(14/18) (76): ν_{max}/cm^{-1}: 3369d ν(O–H), 2919mf, 2851mf ν(C–H), 1697f ν(C=O), 1591mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.89 (15 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.47 (134 H, m, CH_2), 1.74 – 1.87 (10 H, m, CH_2), 3.99 – 4.08 (10 H, m, OCH_2), 6.63 (1 H, t, ^4J 2.0, H4'), 6.69 (1 H, s, H2), 7.09 (2 H, d, ^4J 2.0, H2' y H6'), 7.19 (2 H, s, H2'' y H6''), 16.99 (1 H, s, OH).

$D_{2,3}$(16/12) (77): ν_{max}/cm^{-1}: 3389d ν(O–H), 2920mf, 2852mf ν(C–H), 1697f ν(C=O), 1594mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.89 (15 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.47 (106 H, m, CH_2), 1.69 – 1.87 (10 H, m, CH_2), 3.99 – 4.09 (10 H, m, OCH_2), 6.63 (1 H, t, ^4J 2.0, H4'), 6.69 (1 H, s, H2), 7.09 (2 H, d, ^4J 2.0, H2' y H6'), 7.19 (2 H, s, H2'' y H6''), 16.99 (1 H, s, OH).

$D_{2,3}$(16/14) (78): ν_{max}/cm^{-1}: 3369d ν(O–H), 2919mf, 2851mf ν(C–H), 1690f ν(C=O), 1596mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.89 (15 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.27 – 1.47 (138 H, m, CH_2), 1.67 – 1.87 (10 H, m, CH_2), 3.99 – 4.09 (10 H, m, OCH_2), 6.63 (1 H, t, ^4J 2.0, H4'), 6.69 (1 H, s, H2), 7.09 (2 H, d, ^4J 2.0, H2' y H6'), 7.19 (2 H, s, H2'' y H6''), 16.99 (1 H, s, OH).

$D_{2,3}$(16/18) (79): ν_{max}/cm^{-1}: 3376d ν(O–H), 2919mf, 2851mf ν(C–H), 1704f ν(C=O), 1599mf ν(C=C). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.47 (142 H, m, CH_2), 1.69 – 1.89 (10 H, m, CH_2), 3.99 – 4.08 (10 H, m, OCH_2), 6.63 (1 H, t, ^4J 2.0, H4'), 6.69 (1 H, s, H2), 7.08 (2 H, d, ^4J 2.0, H2' y H6'), 7.18 (2 H, s, H2'' y H6''), 16.99 (1 H, s, OH).

9.2.4 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo $[BF_2(OO^{R(n)x,R(m)y}]$, $[BF_2]_{x,y}(n/m)$ (80 – 106)

A una disolución de 0.5 mmol de la correspondiente β-dicetona en 50 mL de diclorometano (ver preparación en el apartado 9.2.3) se le adicionaron 0.55 mmol de hidruro sódico (suspensión al 60 % en aceite mineral). La mezcla se agitó vigorosamente a temperatura ambiente durante 10 minutos, tiempo tras el cual se añadió, gota a gota, la cantidad necesaria de ácido tetrafluorobórico hasta observar que la disolución adquiere un color verde intenso. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 48 h y, a continuación, se filtró a través de Celite®. Tras evaporar el disolvente, el residuo viscoso obtenido fue purificado por cromatografía en columna empleando diclorometano como eluyente y gel de sílice como fase estacionaria. El producto final fue recristalizado en una mezcla de diclorometano y metanol para dar lugar a sólidos pulverulentos o céreos de color amarillo.

En la tabla 9.5 se recopilan los rendimientos, temperaturas de fusión y datos analíticos de todos los complejos, y a continuación, se listan las señales obtenidas en los espectros ^{1}H-RMN y ^{19}F-RMN junto con su asignación, así como las principales absorciones de los espectros IR registrados en pastilla de KBr.

Caracterización espectroscópica de los complejos $[BF_2(OO^{R(n),R(m)2})]$, difluoruro 1-(4'-alquiloxifenil)-3-(3'',5''-dialquiloxifenil)-propano-1,3-dionato boro, $[BF_2]_{1,2}(n/m)$ (80 – 86)

$[BF_2]_{1,2}$(12/12) (80): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2851mf ν(C–H), 1607mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1550f ν(C=O), 1504f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1387m ν(B–O), 1039f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (9 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.48 (54 H, m, CH_2), 1.80 (6 H, q, CH_2), 4.01 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.71 (1 H, t, ^4J 2.1, H4''), 7.00 (2 H, d, ^3J 9.0, H3' y H5'), 7.03 (1 H, s, H2), 7.19 (2 H, d, ^4J 2.1, H2'' y H6''), 8.12 (2 H, d, ^3J 9.0, H2' y H6'). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.7.

$[BF_2]_{1,2}$(14/14) (81): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2849mf ν(C–H), 1606mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1548f ν(C=O), 1503f $\nu(C{=}C)_{enolato}$, 1390m ν(B–O), 1036f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (9 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.48 (66 H, m, CH_2), 1.80 (6 H, m, CH_2), 4.00 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.06 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.70 (1 H, t, ^4J 2.1, H4''), 6.98 (2 H, d, ^3J 9.0, H3' y H5'), 7.02 (1 H, s, H2), 7.17 (2 H, d, ^4J 2.1, H2'' y H6''), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H2' y H6'). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.7.

Tabla 9.5 Datos analíticos de los compuestos **[BF$_2$(OO$^{R(n)x,R(m)y}$)]**, **[BF$_2$]$_{x,y}$(*n*/*m*)**.

Compuesto	Fórmula molecular	Peso molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calc. % C	Análisis calc. % H	Análisis exp. % C	Análisis exp. % H	T Fus. (ºC)
80 [BF$_2$]$_{1,2}$(12/12)	$C_{51}H_{83}O_5BF_2$	825.0	68	74.3	10.1	74.6	9.8	60
81 [BF$_2$]$_{1,2}$(14/14)	$C_{57}H_{95}O_5BF_2$	909.2	62	75.3	10.5	74.8	10.0	72
82 [BF$_2$]$_{1,2}$(16/16)	$C_{63}H_{107}O_5BF_2$	993.3	70	76.2	10.8	76.6	10.5	80
83 [BF$_2$]$_{1,2}$(18/18)[b]	$C_{69}H_{119}O_5BF_2$	1077.5	67	75.7	10.9	75.9	10.5	80
84 [BF$_2$]$_{1,2}$(12/14)[c]	$C_{55}H_{91}O_5BF_2$	881.1	68	72.2	10.0	72.7	9.7	64
85 [BF$_2$]$_{1,2}$(12/16)	$C_{59}H_{99}O_5BF_2$	937.2	65	75.6	10.6	75.4	10.2	72
86 [BF$_2$]$_{1,2}$(12/18)	$C_{63}H_{107}O_5BF_2$	993.3	53	76.2	10.9	76.6	10.4	62
87 [BF$_2$]$_{1,3}$(12/12)	$C_{63}H_{107}O_6BF_2$	1009.3	36	75.0	10.7	74.9	10.2	50
88 [BF$_2$]$_{1,3}$(14/14)	$C_{71}H_{123}O_6BF_2$	1121.5	70	76.0	11.0	75.9	10.6	62
89 [BF$_2$]$_{1,3}$(16/16)	$C_{79}H_{139}O_6BF_2$	1233.8	65	76.9	11.3	77.3	10.8	74
90 [BF$_2$]$_{1,3}$(18/18)	$C_{85}H_{151}O_6BF_2$	1346.0	64	77.7	11.6	78.4	11.2	77
91 [BF$_2$]$_{1,3}$(12/14)[c]	$C_{69}H_{119}O_6BF_2$	1093.5	66	72.4	10.5	72.6	10.2	60
92 [BF$_2$]$_{1,3}$(12/16)	$C_{75}H_{131}O_6BF_2$	1177.7	69	76.5	11.2	76.9	10.9	70
93 [BF$_2$]$_{1,3}$(12/18)[b]	$C_{81}H_{143}O_6BF_2$	1261.8	56	76.0	11.2	75.7	10.7	65
94 [BF$_2$]$_{2,3}$(12/12)	$C_{75}H_{131}O_7BF_2$	1193.7	48	75.5	11.0	75.5	10.6	[a]
95 [BF$_2$]$_{2,3}$(14/14)	$C_{85}H_{151}O_7BF_2$	1333.9	54	76.5	11.4	76.3	11.0	[a]
96 [BF$_2$]$_{2,3}$(16/16)	$C_{95}H_{171}O_7BF_2$	1474.2	64	77.4	11.6	77.7	11.2	[a]
97 [BF$_2$]$_{2,3}$(18/18)	$C_{105}H_{191}O_7BF_2$	1614.4	59	78.2	11.9	78.7	11.4	[a]
98 [BF$_2$]$_{2,3}$(12/14)[d]	$C_{81}H_{143}O_7BF_2$	1277.8	36	75.3	11.1	75.3	11.2	[a]
99 [BF$_2$]$_{2,3}$(12/16)	$C_{87}H_{155}O_7BF_2$	1362.0	42	76.7	11.4	76.8	11.1	[a]
100 [BF$_2$]$_{2,3}$(12/18)	$C_{93}H_{167}O_7BF_2$	1446.1	47	77.2	11.6	77.3	11.2	[a]
101 [BF$_2$]$_{2,3}$(14/12)	$C_{79}H_{139}O_7BF_2$	1249.8	43	75.9	11.2	76.4	10.4	[a]
102 [BF$_2$]$_{2,3}$(14/16)	$C_{91}H_{163}O_7BF_2$	1418.1	52	77.1	11.6	77.4	11.2	[a]
103 [BF$_2$]$_{2,3}$(14/18)	$C_{97}H_{175}O_7BF_2$	1502.2	39	77.6	11.7	78.1	11.4	[a]
104 [BF$_2$]$_{2,3}$(16/12)[b]	$C_{83}H_{147}O_7BF_2$	1305.9	42	75.3	11.2	75.0	10.7	[a]
105 [BF$_2$]$_{2,3}$(16/14)	$C_{89}H_{159}O_7BF_2$	1390.0	50	76.9	11.5	77.3	11.2	[a]
106 [BF$_2$]$_{2,3}$(16/18)	$C_{101}H_{183}O_7BF_2$	1558.3	41	77.8	11.8	77.8	11.4	[a]

[a] No incluido al exhibir comportamiento LC. [b] Análisis calculado con 0.25 moléculas de diclorometano.
[c] Análisis calculado con 0.5 moléculas de diclorometano. [d] Análisis calculado con 0.1 de diclorometano.

[BF$_2$]$_{1,2}$(16/16) (82): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2849mf ν(C–H), 1607mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1549f ν(C=O), 1503f ν(C=C)$_{enolato}$, 1387m ν(B–O), 1038f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (9 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.48 (78 H, m, CH_2), 1.80 (6 H, m, CH_2), 4.01 (4 H, t, ^3J 6.6, OCH_2), 4.08 (2 H, t, ^3J 6.6, OCH_2), 6.72 (1 H, t, ^4J 2.1, H4''), 7.00 (2 H, d, ^3J 9.0, H3' y H5'), 7.03 (1 H, s, H2), 7.20 (2 H, d, ^4J 2.1, H2'' y H6''), 8.13 (2 H, d, ^3J 9.0, H2' y H6'). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.7.

$[BF_2]_{1,2}$(18/18) (83): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2850mf ν(C–H), 1608mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1551f ν(C=O), 1503f ν(C=C)$_{enolato}$, 1382m ν(B–O), 1037f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (9 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.48 (90 H, m, CH_2), 1.80 (6 H, m, CH_2), 4.00 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.6, OCH_2), 6.71 (1 H, t, ^4J 2.1, H4''), 7.00 (2 H, d, ^3J 9.0, H3' y H5'), 7.03 (1 H, s, H2), 7.19 (2 H, d, ^4J 2.1, H2'' y H6''), 8.13 (2 H, d, ^3J 9.0, H2' y H6'). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.7.

$[BF_2]_{1,2}$(12/14) (84): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1607mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1563f ν(C=O), 1502f ν(C=C)$_{enolato}$, 1377m ν(B–O), 1050f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (9 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.48 (62 H, m, CH_2), 1.80 (6 H, m, CH_2), 4.01 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.08 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.72 (1 H, t, ^4J 2.1, H4''), 7.00 (2 H, d, ^3J 9.0, H3' y H5'), 7.03 (1 H, s, H2), 7.20 (2 H, d, ^4J 2.1, H2'' y H6''), 8.13 (2 H, d, ^3J 9.0, H2' y H6'). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.7.

$[BF_2]_{1,2}$(12/16) (85): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2849mf ν(C–H), 1607mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1543f ν(C=O), 1503f ν(C=C)$_{enolato}$, 1389m ν(B–O), 1026f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (9 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.48 (70 H, m, CH_2), 1.80 (6 H, m, CH_2), 4.01 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.72 (1 H, t, ^4J 2.1, H4''), 7.00 (2 H, d, ^3J 9.0, H3' y H5'), 7.03 (1 H, s, H2), 7.20 (2 H, d, ^4J 2.1, H2'' y H6''), 8.13 (2 H, d, ^3J 9.0, H2' y H6'). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.7.

$[BF_2]_{1,2}$(12/18) (86): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2849mf ν(C–H), 1606mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1552f ν(C=O), 1504f ν(C=C)$_{enolato}$, 1389m ν(B–O), 1022f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (9 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.48 (78 H, m, CH_2), 1.80 (6 H, m, CH_2), 4.01 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.08 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.72 (1 H, t, ^4J 2.1, H4''), 7.00 (2 H, d, ^3J 9.0, H3' y H5'), 7.03 (1 H, s, H2), 7.20 (2 H, d, ^4J 2.1, H2'' y H6''), 8.13 (2 H, d, ^3J 9.0, H2' y H6'). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.7.

Caracterización espectroscópica de los complejos [BF_2(OO$^{R(n),R(m)3}$)], difluoruro 1-(4'-alquiloxifenil)-3-(3'',4'',5''-trialquiloxifenil)-propano-1,3-dionato boro, $[BF_2]_{1,3}$(*n*/*m*) (87 – 93)

$[BF_2]_{1,3}$(12/12) (87): ν_{max}/cm^{-1}: 2921mf, 2852mf ν(C–H), 1606mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1564f ν(C=O), 1503f ν(C=C)$_{enolato}$, 1380m ν(B–O), 1033f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.27 – 1.48 (71 H, m, CH_2), 1.71 – 1.89 (8 H, m, CH_2), 4.04 (6 H, t, ^3J 6.4, OCH_2), 4.09 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.94 (2 H, d, ^3J 9.0, H3' y H5'), 6.96 (1 H, s, H2), 7.24 (2 H, s, H2'' y H6''), 8.04 (2 H, d, ^3J 9.0, H2' y H6'). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.1.

$[BF_2]_{1,3}$(14/14) (88): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2851mf ν(C–H), 1607mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1564f ν(C=O), 1504f ν(C=C)$_{enolato}$, 1381m ν(B–O), 1033f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$;

Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.48 (88 H, m, CH_2), 1.71 – 1.89 (8 H, m, CH_2), 4.06 (4 H, t, ^3J 6.4, OCH_2), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.09 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.96 (1 H, s, H2), 7.01 (2 H, d, ^3J 9.0, H3' y H5'), 7.30 (2 H, s, H2'' y H6''), 8.12 (2 H, d, ^3J 9.0, H2' y H6'). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.1.

$[BF_2]_{1,3}$(16/16) (89): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1606mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1563f ν(C=O), 1504f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1380m ν(B–O), 1034f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.48 (104 H, m, CH_2), 1.73 – 1.87 (8 H, m, CH_2), 4.05 (6 H, t, ^3J 6.3, OCH_2), 4.09 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.96 (1 H, s, H2), 6.98 (2 H, d, ^3J 9.0, H3' y H5'), 7.30 (2 H, s, H2'' y H6''), 8.09 (2 H, d, ^3J 9.0, H2' y H6'). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.1.

$[BF_2]_{1,3}$(18/18) (90): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1606mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1564f ν(C=O), 1503f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1380m ν(B–O), 1034f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.25 – 1.48 (116 H, m, CH_2), 1.71 – 1.87 (8 H, m, CH_2), 4.06 (4 H, t, ^3J 6.4, OCH_2), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.10 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.96 (1 H, s, H2), 7.00 (2 H, d, ^3J 9.0, H3' y H5'), 7.30 (2 H, s, H2'' y H6''), 8.11 (2 H, d, ^3J 9.0, H2' y H6'). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.1.

$[BF_2]_{1,3}$(12/14) (91): ν_{max}/cm^{-1}: 2917mf, 2849mf ν(C–H), 1606mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1556f ν(C=O), 1500f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1379m ν(B–O), 1029f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.48 (84 H, m, CH_2), 1.73 – 1.87 (8 H, m, CH_2), 4.06 (4 H, t, ^3J 6.4, OCH_2), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.4, OCH_2), 4.10 (2 H, t, ^3J 6.4, OCH_2), 6.96 (1 H, s, H2), 7.01 (2 H, d, ^3J 9.0, H3' y H5'), 7.31 (2 H, s, H2'' y H6''), 8.11 (2 H, d, ^3J 9.0, H2' y H6'). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.1.

$[BF_2]_{1,3}$(12/16) (92): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1605mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1555f ν(C=O), 1501f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1384m ν(B–O), 1026f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.48 (96 H, m, CH_2), 1.78 – 1.89 (8 H, m, CH_2), 4.06 (4 H, t, ^3J 6.4, OCH_2), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.4, OCH_2), 4.10 (2 H, t, ^3J 6.4, OCH_2), 6.96 (1 H, s, H2), 7.01 (2 H, d, ^3J 9.0, H3' y H5'), 7.31 (2 H, s, H2'' y H6''), 8.11 (2 H, d, ^3J 9.0, H2' y H6'). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.1.

$[BF_2]_{1,3}$(12/18) (93): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1606mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1557f ν(C=O), 1501f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1373m ν(B–O), 1043f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.48 (108 H, m, CH_2), 1.79 – 1.87 (8 H, m, CH_2), 4.05 (6 H, t, ^3J 6.4, OCH_2), 4.10 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.96 (1 H, s, H2), 7.01 (2 H, d, ^3J 9.0, H3' y H5'), 7.30 (2 H, s, H2'' y H6''), 8.11 (2 H, d, ^3J 9.0, H2' y H6'). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.1.

Caracterización espectroscópica de los complejos [$BF_2(OO^{R(n)2,R(m)3})$], difluoruro 1-(3',5'-dialquiloxifenil)-3-(3'',4'',5''-trialquiloxifenil)-propano-1,3-dionato boro, $[BF_2]_{2,3}$(*n*/*m*) (94 – 106)

$[BF_2]_{2,3}$(12/12) (94): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2851mf ν(C–H), 1607mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1555f ν(C=O), 1497f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1373m ν(B–O), 1061f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.47 (90 H, m, CH_2), 1.71 – 1.95 (10 H, m, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.12 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.74 (1 H, t, ^4J 2.1, H4'), 6.99 (1 H, s, H2), 7.21 (2 H, d, ^4J 2.1, H2' y H6'), 7.33 (2 H, s, H2'' y H6''). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.1.

$[BF_2]_{2,3}$(14/14) (95): ν_{max}/cm^{-1}: 2917mf, 2850mf ν(C–H), 1607mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1556f ν(C=O), 1497f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1372m ν(B–O), 1066f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.47 (110 H, m, CH_2), 1.74 – 1.86 (10 H, m, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.13 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (1 H, t, ^4J 2.1, H4'), 6.99 (1 H, s, H2), 7.21 (2 H, d, ^4J 2.1, H2' y H6'), 7.33 (2 H, s, H2'' y H6''). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.1.

$[BF_2]_{2,3}$(16/16) (96): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2851mf ν(C–H), 1608mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1561f ν(C=O), 1499f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1384m ν(B–O), 1048f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (15 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.25 – 1.47 (130 H, m, CH_2), 1.70 – 1.89 (10 H, m, CH_2), 4.01 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.06 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.11 (2 H, t, ^3J 6.6, OCH_2), 6.73 (1 H, t, ^4J 2.1, H4'), 6.99 (1 H, s, H2), 7.21 (2 H, d, ^4J 2.1, H2' y H6'), 7.32 (2 H, s, H2'' y H6''). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.1.

$[BF_2]_{2,3}$(18/18) (97): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1604mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1563f ν(C=O), 1501f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1366m ν(B–O), 1048f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.25 – 1.47 (150 H, m, CH_2), 1.78 – 1.90 (10 H, m, CH_2), 4.01 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.07 (4 H, t, ^3J 6.6, OCH_2), 4.12 (2 H, t, ^3J 6.6, OCH_2), 6.74 (1 H, t, ^4J 2.1, H4'), 6.99 (1 H, s, H2), 7.21 (2 H, d, ^4J 2.1, H2' y H6'), 7.33 (2 H, s, H2'' y H6''). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.1.

$[BF_2]_{2,3}$(12/14) (98): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1608mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1555f ν(C=O), 1497f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1371m ν(B–O), 1066f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.47 (102 H, m, CH_2), 1.71 – 1.90 (10 H, m, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.06 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.12 (2 H, t, ^3J 6.6, OCH_2), 6.73 (1 H, t, ^4J 2.1, H4'), 6.99 (1 H, s, H2), 7.20 (2 H, d, ^4J 2.1, H2' y H6'), 7.32 (2 H, s, H2'' y H6''). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.1.

$[BF_2]_{2,3}$(12/16) (99): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1606mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1562f ν(C=O), 1502f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1377m ν(B–O), 1047f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$;

Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.25 – 1.47 (114 H, m, CH_2), 1.73 – 1.90 (10 H, m, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.12 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.74 (1 H, t, ^4J 2.1, H4'), 6.99 (1 H, s, H2), 7.21 (2 H, d, ^4J 2.1, H2' y H6'), 7.33 (2 H, s, H2'' y H6''). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.1.

$[BF_2]_{2,3}$(12/18) (100): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1606mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1560f ν(C=O), 1499f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1377m ν(B–O), 1053f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.25 – 1.47 (126 H, m, CH_2), 1.75 – 1.90 (10 H, m, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.12 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.74 (1 H, t, ^4J 2.1, H4'), 6.99 (1 H, s, H2), 7.21 (2 H, d, ^4J 2.1, H2' y H6'), 7.33 (2 H, s, H2'' y H6''). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.1.

$[BF_2]_{2,3}$(14/12) (101): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2821mf ν(C–H), 1606mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1555f ν(C=O), 1497f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1376m ν(B–O), 1066f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.47 (98 H, m, CH_2), 1.71 – 1.90 (10 H, m, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.12 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.74 (1 H, t, ^4J 2.1, H4'), 6.99 (1 H, s, H2), 7.21 (2 H, d, ^4J 2.1, H2' y H6'), 7.33 (2 H, s, H2'' y H6''). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.1.

$[BF_2]_{2,3}$(14/16) (102): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1607mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1559f ν(C=O), 1499f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1373m ν(B–O), 1052f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (15 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.27 – 1.47 (122 H, m, CH_2), 1.73 – 1.88 (10 H, m, CH_2), 4.01 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.12 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.74 (1 H, t, ^4J 2.1, H4'), 6.99 (1 H, s, H2), 7.21 (2 H, d, ^4J 2.1, H2' y H6'), 7.33 (2 H, s, H2'' y H6''). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.1.

$[BF_2]_{2,3}$(14/18) (103): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1607mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1562f ν(C=O), 1502f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1377m ν(B–O), 1050f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.47 (134 H, m, CH_2), 1.76 – 1.90 (10 H, m, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.12 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.74 (1 H, t, ^4J 2.1, H4'), 6.99 (1 H, s, H2), 7.21 (2 H, d, ^4J 2.1, H2' y H6'), 7.33 (2 H, s, H2'' y H6''). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.1.

$[BF_2]_{2,3}$(16/12) (104): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1607mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1556f ν(C=O), 1497f $\nu(C=C)_{enolato}$, 1371m ν(B–O), 1063f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.47 (106 H, m, CH_2), 1.73 – 1.83 (10 H, m, CH_2), 4.01 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.06 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.11 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.74 (1 H, t, ^4J 2.1, H4'), 6.99 (1 H, s, H2), 7.21 (2 H, d, ^4J 2.1, H2' y H6'), 7.33 (2 H, s, H2'' y H6''). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.1.

$[BF_2]_{2,3}$(16/14) (105): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1604mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1562f ν(C=O), 1501f ν(C=C)$_{enolato}$, 1371m ν(B–O), 1063f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (15 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.47 (118 H, m, CH_2), 1.71 – 1.88 (10 H, m, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.12 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.73 (1 H, t, ^4J 2.1, H4'), 6.99 (1 H, s, H2), 7.21 (2 H, d, ^4J 2.1, H2' y H6'), 7.32 (2 H, s, H2'' y H6''). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.1.

$[BF_2]_{2,3}$(16/18) (106): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1605mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1561f ν(C=O), 1501f ν(C=C)$_{enolato}$, 1377m ν(B–O), 1052f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (15 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.47 (142 H, m, CH_2), 1.78–1.87 (10 H, m, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.12 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.74 (1 H, t, ^4J 2.1, H4'), 6.99 (1 H, s, H2), 7.21 (2 H, d, ^4J 2.1, H2' y H6'), 7.33 (2 H, s, H2'' y H6''). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.1.

9.2.5 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo $[BF_2(HO^{R(n)x}OO^{R(n)x}]$, 1 (107 – 126)

Los derivados de borodifluoruro-β,δ-tricetonato se han preparado por un procedimiento similar al utilizado para sus análogos de β-dicetonato.

A una disolución de 1 mmol de la correspondiente tricetona (ver preparación en el apartado 9.2.6) en 50 mL de diclorometano se le adicionaron 1.05 mmol de hidruro sódico (suspensión al 60 % en aceite mineral). La disolución se agitó vigorosamente a temperatura ambiente durante 30 minutos, tiempo tras el cual se añadieron, gota a gota, 0.2 mL de ácido tetrafluorobórico dietileterato. Tras 48 horas en agitación, la suspensión turbia formada se filtró a traves de Celite, y la disolución clara obtenida se concentró para dar lugar a un residuo viscoso que fue purificado por cromatografía en gel de sílice utilizando acetato de etilo (compuestos **1a, 107 – 114**) o diclorometano (compuestos **1b** – **1d, 115 – 127**) como eluyente. El disolvente fue evaporado a presión reducida y el producto viscoso se cristalizó en una mezcla de hexano/metanol (**1ª, 107 – 114**) o diclorometano/metanol (**1b** – **1d, 115 – 127**) para dar lugar a un sólido pulverulento de color naranja que se filtró y secó a vacío.

La tabla 9.6 recopila los rendimientos y los datos analíticos de todos los compuestos, así como las temperaturas de fusión de aquéllos que no exhiben comportamiento cristal líquido.

Tabla 9.6 Datos analíticos de los compuestos **[$BF_2(HO^{R(n)x}OO^{R(n)x})$], 1**.

	Compuesto		*n*	Fórmula molecular	Peso molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calc. % C	Análisis calc. % H	Análisis exp. % C	Análisis exp. % H	T Fus. (ºC)
$[BF_2(HO^{R(n)}OO^{R(n)})]$	**107**	**1a**	**4**	$C_{25}H_{29}BF_2O_5$	458.30	57	65.5	6.4	65.5	6.7	134
	108	**1a**	**6**	$C_{29}H_{37}BF_2O_5$	514.41	60	67.7	7.3	67.7	7.6	117
	109	**1a**	**8**	$C_{33}H_{45}BF_2O_5$	570.52	65	69.6	7.9	69.6	7.78	128
	110	**1a**	**10**	$C_{37}H_{53}BF_2O_5$	626.62	55	70.9	8.5	71.0	8.4	127
	111	**1a**	**12**	$C_{41}H_{61}BF_2O_5$	682.73	70	72.1	9.0	72.2	8.7	128
	112	**1a**	**14**	$C_{45}H_{69}BF_2O_5$	738.83	72	73.2	9.4	73.3	9.1	132
	113	**1a**	**16**	$C_{49}H_{77}BF_2O_5$	794.94	68	74.0	9.8	74.3	9.7	[a]
	114	**1a**	**18**	$C_{53}H_{85}BF_2O_5$	851.05	64	74.7	10.1	74.9	9.8	[a]
$[BF_2(HO^{R(n)2}OO^{R(n)2})]$	**115**	**1b**	**12**	$C_{65}H_{109}BF_2O_7$ [b]	1051.36	45	71.9	10.1	72.2	9.8	[a]
	116	**1b**	**14**	$C_{73}H_{125}BF_2O_7$ [b]	1163.58	48	73.2	10.5	73.5	10.3	[a]
	117	**1b**	**16**	$C_{81}H_{141}BF_2O_7$ [b]	1275.79	52	74.3	10.9	74.5	10.5	[a]
	118	**1b**	**18**	$C_{89}H_{157}BF_2O_7$ [b]	1388.00	50	75.1	11.1	75.4	10.8	[a]
$[BF_2(HO^{R'(n)2}OO^{R'(n)2})]$	**119**	**1c**	**12**	$C_{65}H_{109}BF_2O_7$	1051.36	50	74.3	10.4	74.6	10.0	[a]
	120	**1c**	**14**	$C_{73}H_{125}BF_2O_7$	1163.58	48	75.4	10.8	75.6	10.4	[a]
	121	**1c**	**16**	$C_{81}H_{141}BF_2O_7$	1275.79	55	76.3	11.1	76.3	11.3	[a]
	122	**1c**	**18**	$C_{89}H_{157}BF_2O_7$	1388.00	58	77.0	11.4	77.1	10.7	[a]
$[BF_2(HO^{R(n)3}OO^{R(n)3})]$	**123**	**1d**	**12**	$C_{89}H_{157}BF_2O_9$	1420.00	60	75.3	11.1	75.5	10.5	[a]
	124	**1d**	**14**	$C_{101}H_{181}BF_2O_9$	1588.32	57	76.4	11.5	76.0	10.7	[a]
	125	**1d**	**16**	$C_{113}H_{205}BF_2O_9$	1756.64	60	77.3	11.8	77.6	11.0	[a]
	126	**1d**	**18**	$C_{125}H_{229}BF_2O_9$	1924.96	63	78.0	12.0	77.6	12.1	[a]

[a] No incluido al exhibir comportamiento LC. [b] Calculado con 0.5 moléculas de CH_2Cl_2

Las principales bandas observadas en los espectros IR registrados en pastilla de KBr, así como la asignación de las señales de los espectros ^{1}H-RMN y ^{19}F-RMN registrados en disolución de $CDCl_3$ a temperatura ambiente, junto a su interpretación se listan a continuación. El compuesto **109** también fue caracterizado como ejemplo representativo por espectroscopía ^{13}C-RMN en disolución de $CDCl_3$ a temperatura ambiente. Debido a la presencia de isómeros, se indica la asignación de las señales de las mezclas de compuestos. Para su estudio detallado ver apartado 5.2.

Caracterización espectroscópica de los compuestos [$BF_2(HO^{R(n)}OO^{R(n)})$], difluoruro 1,5-bis-(4'-alquiloxifenil)-pentano-1,3-dionato-5-ona boro, 1a (107 – 114)

[$BF_2(HO^{R(4)}OO^{R(4)})$] (107): ν_{max}/cm^{-1}: 2924d, 2856d ν(C–H), 1607m ν(C=C)$_{Ar}$, 1543mf ν(C=O), 1508mf ν(C=C)$_{enol}$, 1383m ν(B–O), 1030f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.99 (6 H, m, ^3J 6.6, CH_3), 1.47 (4 H, m, CH_2), 1.80 (4 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.05 (4 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.15 (s, $COCH_2CO$), 5.92 (s), 6.25 (s) y 6.64 (s) (CCHCO), 6.95 (d, ^3J 8.9), 6.96 (d, ^3J 8.9) y 6.97 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_m), 7.83 (d, ^3J 8.9), 7.97 (d, ^3J 8.9) y 8.04 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_o), 11.40 (s, OH). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -143.1, -139.5.

[$BF_2(HO^{R(6)}OO^{R(6)})$] (108): ν_{max}/cm^{-1}: 2928m, 2857m ν(C–H), 1607f ν(C=C)$_{Ar}$, 1560mf ν(C=O), 1506mf ν(C=C)$_{enol}$, 1384m ν(B–O), 1041f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.91 (6 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.36 (12 H, m, CH_2), 1.83 (4 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.04 (4 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.15 (s, $COCH_2CO$), 5.92 (s), 6.25 (s) y 6.64 (s) (CCHCO), 6.95 (d, ^3J 8.9), 6.97 (d, ^3J 8.9) y 7.00 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_m), 7.83 (d, ^3J 8.9), 7.97 (d, ^3J 8.9) y 8.04 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_o), 11.39 (s, OH). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -143.1, -139.7.

[$BF_2(HO^{R(8)}OO^{R(8)})$] (109): ν_{max}/cm^{-1}: 2923m, 2853m ν(C–H), 1608f ν(C=C)$_{Ar}$, 1595h, 1543mf ν(C=O), 1506mf ν(C=C)$_{enol}$, 1383m ν(B–O), 1040f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.89 (6 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.29 – 1.46 (20 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.01–4.08 (4 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.15 (s, $COCH_2CO$), 5.92 (s), 6.25 (s) y 6.64 (s) (CCHCO), 6.91 (d, ^3J 8.9) y 6.96 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_m), 7.83 (d, ^3J 8.9), 7.97 (d, ^3J 8.9) y 8.04 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_o), 11.40 (s, OH). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -143.1, -139.7. δ_C (75.48 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 14.1 (CH_3), 22.7, 26.0, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8 (CH_2), 52.3 (C–4), 68.5 (OCH_2), 92.6, 94.4 (C–2), 97.1 (C–4), 114.7, 114,8, 115.2 (C_m), 124.1, 124.5, 125.6 (C_i), 129.3, 130.5, 131.3 (C_o), 163.5, 164.2, 166.0 (C_p), 173.7, 179.9 (C–3), 190.7 (C–5), 192.5, 193.2 (C–1), 208.9 (C–5).

[$BF_2(HO^{R(10)}OO^{R(10)})$] (110): ν_{max}/cm^{-1}: 2923m, 2853m ν(C–H), 1608f ν(C=C)$_{Ar}$, 1560mf ν(C=O), 1506mf ν(C=C)$_{enol}$, 1385m ν(B–O), 1040f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.28 – 1.46 (28 H, m, CH_2), 1.79 (4 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.06 (4 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.15 (s, $COCH_2CO$), 5.92 (s), 6.25 (s) y 6.64 (s) (CCHCO), 6.95 (d, ^3J 8.9), 6.97 (d, ^3J 8.9) y 7.00 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_m), 7.83 (d, ^3J 8.9), 7.97 (d, ^3J 8.9) y 8.04 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_o), (4 H, H_o), 11.40 (s, OH). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -143.1, -139.7.

[$BF_2(HO^{R(12)}OO^{R(12)})$] (111): ν_{max}/cm^{-1}: 2921f, 2851f ν(C–H), 1610f ν(C=C)$_{Ar}$, 1596h, 1544mf ν(C=O), 1506mf ν(C=C)$_{enol}$, 1384m ν(B–O), 1041f ν(B–F). δ_H (300 MHz;

$CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.89 (6 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.46 (36 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.04 (4 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.15 (s, $COCH_2CO$), 5.92 (s), 6.25 (s) y 6.64 (s) (CCHCO), 6.91, (d, ^3J 8.9) y 6.96 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_m), 7.83 (d, ^3J 8.9), 7.97 (d, ^3J 8.9) y 8.05 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_o), 11.40 (s, OH). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -143.1, -139.8.

[$BF_2(HO^{R(14)}OO^{R(14)})$] (112): ν_{max}/cm^{-1}: 2922f, 2852f ν(C–H), 1611f $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1595h, 1558mf ν(C=O), 1510mf $\nu(C{=}C)_{enol}$, 1385m ν(B–O), 1042f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.46 (44 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.04 (4 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.15 (s, $COCH_2CO$), 5.92 (s), 6.25 (s) y 6.64 (s) (CCHCO), 6.95 (d, ^3J 8.9) y 6.97 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_m), 7.83 (d, ^3J 8.9), 7.97 (d, ^3J 8.9) y 8.05 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_o), 11.40 (s, OH). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -143.1, -139.7.

[$BF_2(HO^{R(16)}OO^{R(16)})$] (113): ν_{max}/cm^{-1}: 2921mf, 2850mf ν(C–H), 1605f $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1595h, 1563mf ν(C=O), 1512mf $\nu(C{=}C)_{enol}$, 1383m ν(B–O), 1042f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.46 (52 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.04 (4 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.15 (s, $COCH_2CO$), 5.92 (s), 6.25 (s) y 6.64 (s) (CCHCO), 6.95 (d, ^3J 8.9) y 6.97 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_m), 7.83 (d, ^3J 8.9), 7.97 (d, ^3J 8.9) y 8.04 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_o), 11.40 (s, OH). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -143.1, -139.7.

[$BF_2(HO^{R(18)}OO^{R(18)})$] (114): ν_{max}/cm^{-1}: 2921mf, 2850mf ν(C–H), 1607f $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1595h, 1559mf ν(C=O), 1508mf $\nu(C{=}C)_{enol}$, 1385m ν(B–O), 1039f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.89 (6 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.46 (60 H, m, CH_2), 1.81 (4 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.04 (4 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.15 (s, $COCH_2CO$), 5.92 (s), 6.25 (s) y 6.64 (s) (CCHCO), 6.95 (d, ^3J 8.9) y 6.97 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_m), 7.83 (d, ^3J 8.9), 7.97 (d, ^3J 8.9) y 8.04 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_o), 11.40 (s, OH). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -143.1, -139.7.

Caracterización espectroscópica de los compuestos [$BF_2(HO^{R(n)2}OO^{R(n)2})$], difluoruro 1,5-bis-(3',4'-dialquiloxifenil)-pentano-1,3-dionato-5-ona boro, 1b (115 – 118)

[$BF_2(HO^{R(12)2}OO^{R(12)2})$] (115): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2851mf ν(C–H), 1606f $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1598mf, 1567mf ν(C=O), 1506mf $\nu(C{=}C)_{enol}$, 1387m ν(B–O), 1035f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.28 – 1.48 (72 H, m, CH_2), 1.86 (8 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.07 (8 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.12 (2 H, s, $COCH_2CO$), 6.52 (1 H, s, CCHCO), 6.93 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.63 (2 H, d, ^4J 2.3, H_o), 7.72 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3) y

7.90 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3) (2 H, $H_{o'}$). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -141.3.

[$BF_2(HO^{R(14)2}OO^{R(14)2})$] (116): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1606f $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1598mf, 1565mf ν(C=O), 1513mf $\nu(C{=}C)_{enol}$, 1383m ν(B–O), 1046f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.29 – 1.50 (88 H, m, CH_2), 1.85 (8 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.09 (8 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.12 (2 H, s, $COCH_2CO$), 6.45 (1 H, s, CCHCO), 6.94 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.64 (2 H, d, ^4J 2.3, H_o), 7.73 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3) y 7.92 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3) (2 H, $H_{o'}$). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.0.

[$BF_2(HO^{R(16)2}OO^{R(16)2})$] (117): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1600h $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=O), 1572mf ν(C=O), 1515mf $\nu(C{=}C)_{enol}$, 1385m ν(B–O), 1050f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.27 – 1.46 (104 H, m, CH_2), 1.86 (8 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.09 (8 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.11 (2 H, s, $COCH_2CO$), 6.44 (1 H, s, CCHCO), 6.91 (d, ^3J 8.9) y 6.97 (d, ^3J 8.9) (2 H, H_m), 7.57 (d, ^4J 2.3) y 7.65 (d, ^4J 2.3) (2 H, H_o) 7.66 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3) y 7.73 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3) (2 H, $H_{o'}$). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.2.

[$BF_2(HO^{R(18)2}OO^{R(18)2})$] (118): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1606h $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1596h ν(C=O), 1570mf ν(C=O), 1514mf $\nu(C{=}C)_{enol}$, 1384m ν(B–O), 1051f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.25 – 1.49 (120 H, m, CH_2), 1.83 (8 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.05 (8 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.11 (2 H, s, $COCH_2CO$), 6.45 (1 H, s, CCHCO), 6.90 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.57 (2 H, d, ^4J 2.3, H_o), 7.65 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3) y 7.93 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3) (2 H, $H_{o'}$). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -140.1.

Caracterización espectroscópica de los compuestos [$BF_2(HO^{R'(n)2}OO^{R'(n)2})$], difluoruro 1,5-bis-(3',5'-dialquiloxifenil)-pentano-1,3-dionato-5-ona boro, 1c (119 – 122)

[$BF_2(HO^{R'(12)2}OO^{R'(12)2})$] (119): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2851mf ν(C–H), 1594mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=O), 1555mf ν(C=O), 1505h $\nu(C{=}C)_{enol}$, 1388m ν(B–O), 1058f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.47 (72 H, m, CH_2), 1.79 (8 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 3.98 (8 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.20 (s, $COCH_2CO$), 5.98 (s), 6.32 (s) y 6.68 (s) (CCHCO), 6.57 (t, ^4J 2.3), 6.65 (t, ^4J 2.3) y 6.68 (t, ^4J 2.3) (2 H, H_p), 6.97 (d, ^4J 2.3), 7.08 (d, ^4J 2.3) y 7.14 (d, ^4J 2.3) (4 H, H_o), 11.37 (s, OH). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -143.5, -138.7.

[$BF_2(HO^{R'(14)2}OO^{R'(14)2})$] (120): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2851mf ν(C–H), 1593f $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=O), 1555mf ν(C=O), 1506h $\nu(C{=}C)_{enol}$, 1388m ν(B–O), 1058f ν(B–F). δ_H (300

MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.27 – 1.45 (88 H, m, CH_2), 1.79 (8 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 3.98 (8 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.19 (s, $COCH_2CO$), 5.95 (s), 6.31 (s) y 6.70 (s) (CCHCO), 6.57 (t, ^4J 2.3), 6.65 (t, ^4J 2.3) y 6.68 (t, ^4J 2.3) (2 H, H_p), 6.97 (d, ^4J 2.3), 7.09 (d, ^4J 2.3) y 7.13 (d, ^4J 2.3) (4 H, H_o), 11.37 (s, OH). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -143.5, -138.7.

[$BF_2(HO^{R'(16)2}OO^{R'(16)2})$] (121): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2851mf ν(C–H), 1604f $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=O), 1556mf ν(C=O), 1504h $\nu(C{=}C)_{enol}$, 1386m ν(B–O), 1059f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.27 – 1.45 (104 H, m, CH_2), 1.78 (8 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 3.97 (8 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.17 (s, $COCH_2CO$), 5.98 (s), 6.32 (s) y 6.70 (s) (CCHCO), 6.58 (t, ^4J 2.3), 6.64 (t, ^4J 2.3) y 6.68 (t, ^4J 2.3) (2 H, H_p), 6.96 (d, ^4J 2.3), 7.10 (d, ^4J 2.3) y 7.13 (d, ^4J 2.3) (4 H, H_o), 11.36 (s, OH). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -143.2, -138.4.

[$BF_2(HO^{R'(18)2}OO^{R'(18)2})$] (122): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2851mf ν(C–H), 1602f $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=O), 1549mf ν(C=O), 1506h $\nu(C{=}C)_{enol}$, 1386m ν(B–O), 1057f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.25 – 1.44 (120 H, m, CH_2), 1.78 (8 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 3.97 (8 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.19 (s, $COCH_2CO$), 5.98 (s), 6.31 (s) y 6.72 (s) (CCHCO), 6.60 (t, ^4J 2.3), 6.65 (t, ^4J 2.3) y 6.68 (t, ^4J 2.3) (2 H, H_p), 6.96 (d, ^4J 2.3), 7.09 (d, ^4J 2.3) y 7.13 (d, ^4J 2.3) (4 H, H_o), 11.36 (s, OH). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -143.5, -138.9.

Caracterización espectroscópica de los compuestos [$BF_2(HO^{R(n)3}OO^{R(n)3})$], difluoruro 1,5-bis-(3',4',5'-trialquiloxifenil)-pentano-1,3-dionato-5-ona boro, 1d (123 – 126)

[$BF_2(HO^{R(12)3}OO^{R(12)3})$] (123): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2853mf ν(C–H), 1608h $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1595h, 1563mf ν(C=O), 1506h $\nu(C{=}C)_{enol}$, 1382m ν(B–O), 1047f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.85 (18 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.28 – 1.49 (108 H, m, CH_2), 1.83 (12 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.04 (12 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.13 (2 H, s, $COCH_2CO$), 6.44 (1 H, s, CCHCO), 6.91 (s) y 7.24 (s) (2 H, s, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -139.7.

[$BF_2(HO^{R(14)3}OO^{R(14)3})$] (124): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2851mf ν(C–H), 1606h $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1590f, 1564mf ν(C=O), 1506h $\nu(C{=}C)_{enol}$, 1384m ν(B–O), 1053f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (18 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.47 (132 H, m, CH_2), 1.85 (12 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.09 (12 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.13 (2 H, s, $COCH_2CO$), 6.44 (1 H, s, CCHCO), 6.91 (s) y 7.25 (s) (2 H, s, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -139.6.

[$BF_2(HO^{R(16)3}OO^{R(16)3})$] (125): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2851mf ν(C–H), 1605h $\nu(C=C)_{Ar}$, 1595h, 1564mf ν(C=O), 1505h $\nu(C=C)_{enol}$, 1382m ν(B–O), 1053f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (18 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.29 – 1.46 (156 H, m, CH_2), 1.82 (12 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.02 (12 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.13 (2 H, s, $COCH_2CO$), 6.44 (1 H, s, CCHCO), 6.91 (s) y 7.24 (s) (2 H, s, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -139.6.

[$BF_2(HO^{R(18)3}OO^{R(18)3})$] (126): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1607h $\nu(C=C)_{Ar}$, 1595h, 1565mf ν(C=O), 1499mf $\nu(C=C)_{enol}$, 1382m ν(B–O), 1054f ν(B–F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (18 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.27 – 1.45 (180 H, m, CH_2), 1.83 (12 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.02 (12 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.12 (2 H, s, $COCH_2CO$), 6.44 (1 H, s, CCHCO), 6.90 (s) y 7.24 (s) (2 H, s, H_o). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -139.8.

9.2.6 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo [$HO^{R(n)x}HOO^{R(n)x}$], 2 (127 – 147)

Para la síntesis de los compuestos de tipo tricetona, fue preciso obtener previamente por reacción de Williamson los correspondientes precursores de tipo alquiloxibenzoato, de acuerdo con el número y posición de la cadenas alifáticas requeridas en el producto final. La síntesis de los compuestos de tipo 4-alquiloxibenzoato de etilo se describe en el apartado 9.2.1 y la de los de tipo 3,5-dialquiloxibenzoato de metilo y 3,4,5-trialquiloxibenzoato de metilo en el apartado 9.2.3. Los derivados de tipo 3,4-dialquiloxibenzoato de metilo se han preparado de forma análoga a sus homólogos 3,5-dialquilobenzoato de metilo. La síntesis de los ligandos de tipo 1,3,5-propanotriona se desarrolló como se describe a continuación, de acuerdo con el método descrito en la literatura para compuestos semejantes.[7,12]

A una disolución de 9 mmol de acetona y 54 mmol de hidruro sódico (suspensión en aceite mineral al 60 %) en 100 mL de 1,2-dimetoxietano se añadieron 18 mmol del correspondiente alquiloxibenzoato bajo corriente de nitrógeno y a temperatura ambiente. La mezcla se mantuvo entonces 24 horas a reflujo, y la suspensión de color marrón oscuro resultante se enfrió y adicionó sobre 200 mL de hielo para neutralizar el exceso de hidruro sódico. A continuación se adicionó la cantidad necesaria de HCl concentrado para neutralizar la tricetona. El producto se extrajo con cloroformo (3 × 50 mL), lavó con agua destilada (3 × 50 mL) y secó bajo $MgSO_4$ anhidro. El disolvente fue eliminado a presión reducida y el residuo sólido obtenido se recristalizó en tetrahidrofurano/acetona para dar lugar a un sólido pulverulento de color amarillo intenso que se filtró y secó a vacío.

La tabla 9.7 recopila los rendimientos, temperaturas de fusión y datos analíticos de todos los derivados de tipo tricetona.

Tabla 9.7 Datos analíticos de los compuestos **[HO$^{R(n)x}$HOO$^{R(n)x}$], 2**.

	Compuesto		*n*	Fórmula molecular	Peso molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calc. % C	Análisis calc. % H	Análisis exp. % C	Análisis exp. % H	T Fus. (ºC)
[HO$^{R(n)}$HOO$^{R(n)}$]	**127**	**2a**	**1**	$C_{19}H_{18}O_5$	326.3	55	69.9	5.6	69.7	5.5	100
	128	**2a**	**4**	$C_{25}H_{30}O_5 \cdot 0.25(H_2O)$	415.0	62	72.4	7.4	72.4	7.5	100
	129	**2a**	**6**	$C_{29}H_{38}O_5 \cdot 1.5(H_2O)$	493.6	65	70.1	7.6	70.4	8.0	103
	130	**2a**	**8**	$C_{33}H_{46}O_5 \cdot 0.25(H_2O)$	527.2	72	75.2	8.9	75.2	8.5	103
	131	**2a**	**10**	$C_{37}H_{54}O_5$	578.8	70	76.8	9.4	76.5	9.1	99
	132	**2a**	**12**	$C_{41}H_{62}O_5$	634.9	78	77.6	9.8	77.5	9.4	105
	133	**2a**	**14**	$C_{25}H_{30}O_5 \cdot 0.25(H_2O)$	695.5	85	77.7	10.2	77.9	9.8	107
	134	**2a**	**16**	$C_{25}H_{30}O_5 \cdot 0.25(H_2O)$	751.6	80	78.3	10.5	78.2	10.1	104
	135	**2a**	**18**	$C_{25}H_{30}O_5 \cdot 0.75(H_2O)$	816.8	75	77.9	10.8	78.0	10.5	102
[HO$^{R(n)2}$HOO$^{R(n)2}$]	**136**	**2b**	**12**	$C_{65}H_{110}O_7 \cdot (H_2O)$	1021.58	74	76.4	11.0	76.2	10.5	111
	137	**2b**	**14**	$C_{73}H_{126}O_7 \cdot (H_2O)$	1133.79	70	77.3	11.4	77.0	10.9	108
	138	**2b**	**16**	$C_{81}H_{142}O_7 \cdot (H_2O)$	1246.01	68	78.1	11.7	77.1	11.6	82
	139	**2b**	**18**	$C_{89}H_{158}O_7 \cdot (H_2O)$	1358.22	76	78.7	11.8	78.3	11.6	72
[HO$^{R'(n)2}$HOO$^{R'(n)2}$]	**140**	**2c**	**12**	$C_{65}H_{110}O_7 \cdot (H_2O)$	1021.58	90	76.4	11.0	76.8	10.5	59
	141	**2c**	**14**	$C_{73}H_{126}O_7 \cdot (H_2O)$	1133.79	87	77.3	11.4	77.3	11.4	58
	142	**2c**	**16**	$C_{81}H_{142}O_7 \cdot (H_2O)$	1246.01	89	78.1	11.7	78.4	11.7	57
	143	**2c**	**18**	$C_{89}H_{158}O_7$	1340.20	91	79.8	11.9	79.4	11.3	58
[HO$^{R(n)3}$HOO$^{R(n)3}$]	**144**	**2d**	**12**	$C_{89}H_{158}O_9 \cdot (H_2O)$	1390.22	80	76.9	11.6	76.3	11.5	53
	145	**2d**	**14**	$C_{101}H_{182}O_9 \cdot (H_2O)$	1558.54	85	77.8	11.9	77.7	11.9	67
	146	**2d**	**16**	$C_{113}H_{206}O_9 \cdot (H_2O)$	1726.85	81	78.6	12.1	78.4	12.2	71
	147	**2d**	**18**	$C_{125}H_{230}O_9$	1877.16	87	80.0	12.34	79.7	12.3	77

Las principales bandas observadas en los espectros IR registrados en pastillas de KBr, así como la asignación de las señales de los espectros ^{1}H-RMN en disolución de $CDCl_3$ a temperatura ambiente, junto a su interpretación se listan a continuación. El compuesto **130** también fue caracterizado como ejemplo representativo por espectroscopía ^{13}C-RMN en disolución de $CDCl_3$ y en estado sólido a temperatura ambiente. Debido a la presencia de isómeros, se indica la asignación de las señales de las mezclas de compuestos. Para el estudio detallado ver apartado 5.2.

Caracterización espectroscópica de los compuestos [HO$^{R(n)}$HOO$^{R(n)}$], 1,5-bis-(4'-alquiloxifenil)-pentano-1,3,5-triona, 2a (127 – 135)

[HO$^{R(1)}$HOO$^{R(1)}$] (127): ν_{max}/cm^{-1}: 3098d ν(O–H), 2934d, 2841d ν(C–H), 1680d ν(C=O)$_{ceto}$, 1611mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1589mf ν(C=O)$_{enol}$, 1565m ν(C=C)$_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 3.86 (s), 3.87 (s), 3.88 (s), 3.89 (s) (6 H, OCH_3), 4.27 (s, $COCH_2CO$), 5.92 (s) y 6.24 (s) (CCHCO), 6.90 (d, ^3J 8.9), 6.92 (d, ^3J 8.9), 6.94 (d, ^3J 8.9) y 6.96 (d, ^3J 8.9) (4 H, H$_m$), 7.81 (d, ^3J 8.9), 7.84 (d, ^3J 8.9), 7.93 (d, ^3J 8.9) y 8.03 (d, ^3J 8.9) (4 H, H$_o$), 14.87 (s) y 16.07 (s) (OH).

[HO$^{R(4)}$HOO$^{R(4)}$] (128): ν_{max}/cm^{-1}: 3084d ν(O–H), 2931d, 2870d ν(C–H), 1685d ν(C=O)$_{ceto}$, 1606mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1590h ν(C=O)$_{enol}$, 1571m ν(C=C)$_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.98 (6 H, m, ^3J 6.6, CH_3), 1.49 (4 H, m, CH_2), 1.79 (4 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.03 (4 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.26 (s, $COCH_2CO$), 5.91 (s) y 6.23 (s) (CCHCO), 6.90 (d, ^3J 8.9), 6.92 (d, ^3J 8.9), 6.93 (d, ^3J 8.9) y 6.95 (d, ^3J 8.9) (4 H, H$_m$), 7.80 (d, ^3J 8.9), 7.83 (d, ^3J 8.9), 7.92 (d, ^3J 8.9) y 8.01 (d, ^3J 8.9) (4 H, H$_o$), 14.87 (s) y 16.09 (s) (OH).

[HO$^{R(6)}$HOO$^{R(6)}$] (129): ν_{max}/cm^{-1}: 3083d ν(O–H), 2939m, 2853m ν(C–H), 1686d ν(C=O)$_{ceto}$, 1604h ν(C=C)$_{Ar}$, 1589mf ν(C=O)$_{enol}$, 1562m ν(C=C)$_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.90 (6 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.34 – 1.46 (12 H, m, CH_2), 1.79 (4 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.02 (4 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.26 (s, $COCH_2CO$), 5.91 (s) y 6.23 (s) (CCHCO), 6.90 (d, ^3J 8.9) y 6.92 (d, ^3J 8.9) (4 H, H$_m$), 7.80 (d, ^3J 8.9), 7.82 (d, ^3J 8.9), 7.92 (d, ^3J 8.9) y 8.02 (d, ^3J 8.9) (4 H, H$_o$), 14.87 (s) y 16.09 (s) (OH).

[HO$^{R(8)}$HOO$^{R(8)}$] (130): ν_{max}/cm^{-1}: 3084d ν(O–H), 2932f, 2871f ν(C–H), 1688d ν(C=O)$_{ceto}$, 1604f ν(C=C)$_{Ar}$, 1593mf ν(C=O)$_{enol}$, 1567m ν(C=C)$_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.29 – 1.44 (20 H, m, CH_2), 1.80 (4 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.02 (4 H, t, ^3J 6.6, OCH_2), 4.26 (s, $COCH_2CO$), 5.91 (s) y 6.23 (s) (CCHCO), 6.90 (d, ^3J 8.9) y 6.92 (d, ^3J 8.9) (4 H, H$_m$), 7.80 (d, ^3J 8.9), 7.82 (d, ^3J 8.9), 7.92 (d, ^3J 8.9) y 8.02 (d, ^3J 8.9) (4 H, H$_o$), 14.87 (s) y 16.08 (s) (OH). δ_C (75.48 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 14.5 (CH_3), 23.1, 26.4, 29.4, 29.5, 29.7, 32.2 (CH_2), 50.8 (C–2), 68.7 (OCH_2), 95.8, 96.4 (C–4), 114.5, 114,8 (C$_m$), 126.3, 126.6 (C$_i$), 129.6, 131.7 (C$_o$), 162.5, 163.4 (C$_p$), 164.1 (C–5), 173.7 (C–1, C–5), 183.0 (C–5), 189.8, 192.9 (C–3), 193.6 (C–1). δ_C (100.73 MHz; sólido; Me_4Si)/ppm: 14.5 (CH_3), 23.7, 27.0, 29.5, 31.2, 31.7, 33.8 (CH_2), 68.3 (OCH_2), 94.9, 95.3 (C–4), 95.0, 97.6 (C–2) 110.6, 112.6 (C$_m$), 116.2, 118.6 (C$_i$), 126.6, 129.0 (C$_o$), 160.5, 161.7 (C$_p$), 162.7 (C–5), 167.8 (C–3), 173.1 (C–1, C–5), 192.8, (C–1), 193.6 (C–3).

[HO$^{R(10)}$HOO$^{R(10)}$] (131): ν_{max}/cm^{-1}: 3112d ν(O–H), 2920f, 2851f ν(C–H), 1685d ν(C=O)$_{ceto}$, 1606mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1598h ν(C=O)$_{enol}$, 1571m ν(C=C)$_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.25 – 1.45 (28 H, m, CH_2), 1.79 (4 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.03 (4 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.26 (s, $COCH_2CO$), 5.91 (s) y 6.23 (s) (CCHCO), 6.90 (d, ^3J 8.9) y 6.93 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_m), 7.80 (d, ^3J 8.9), 7.82 (d, ^3J 8.9), 7.92 (d, ^3J 8.9) y 8.02 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_o), 14.87 (s) y 16.08 (s) (OH).

[HO$^{R(12)}$HOO$^{R(12)}$] (132): ν_{max}/cm^{-1}: 3077d ν(O–H), 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1672d ν(C=O)$_{ceto}$, 1607mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=O)$_{enol}$, 1571m ν(C=C)$_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.45 (36 H, m, CH_2), 1.79 (4 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.03 (4 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.26 (s, $COCH_2CO$), 5.91 (s) y 6.23 (s) (CCHCO), 6.90 (d, ^3J 8.9) y 6.93 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_m), 7.80 (d, ^3J 8.9), 7.82 (d, ^3J 8.9), 7.92 (d, ^3J 8.9) y 8.02 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_o), 14.87 (s) y 16.08 (s) (OH).

[HO$^{R(14)}$HOO$^{R(14)}$] (133): ν_{max}/cm^{-1}: 3098d ν(O–H), 2919mf, 2849mf ν(C–H), 1670h ν(C=O)$_{ceto}$, 1608mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=O)$_{enol}$, 1570h ν(C=C)$_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.45 (44 H, m, CH_2), 1.79 (4 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.01 (4 H, t, ^3J 6.6, OCH_2), 4.26 (s, $COCH_2CO$), 5.91 (s) y 6.23 (s) (CCHCO), 6.90 (d, ^3J 8.9) y 6.92 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_m), 7.80 (d, ^3J 8.9), 7.82 (d, ^3J 8.9), 7.92 (d, ^3J 8.9) y 8.02 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_o), 14.87 (s) y 16.08 (s) (OH).

[HO$^{R(16)}$HOO$^{R(16)}$] (134): ν_{max}/cm^{-1}: 3084d ν(O–H), 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1675h ν(C=O)$_{ceto}$, 1608f ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=O)$_{enol}$, 1560d ν(C=C)$_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.25 – 1.45 (52 H, m, CH_2), 1.79 (4 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.01 (4 H, t, ^3J 6.6, OCH_2), 4.26 (s, $COCH_2CO$), 5.90 (s) y 6.23 (s) (CCHCO), 6.90 (d, ^3J 8.9) y 6.92 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_m), 7.80 (d, ^3J 8.9), 7.82 (d, ^3J 8.9), 7.92 (d, ^3J 8.9) y 8.02 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_o), 14.87 (s) y 16.08 (s) (OH).

[HO$^{R(18)}$HOO$^{R(18)}$] (135): ν_{max}/cm^{-1}: 3096d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1680d ν(C=O)$_{ceto}$, 1608f ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=O)$_{enol}$, 1571h ν(C=C)$_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (6 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.25 – 1.45 (60 H, m, CH_2), 1.79 (4 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.01 (4 H, t, ^3J 6.6, OCH_2), 4.26 (s, $COCH_2CO$), 5.90 (s) y 6.23 (s) (CCHCO), 6.90 (d, ^3J 8.9) y 6.92 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_m), 7.80 (d, ^3J 8.9), 7.82 (d, ^3J 8.9), 7.92 (d, ^3J 8.9) y 8.02 (d, ^3J 8.9) (4 H, H_o), 14.87 (s) y 16.08 (s) (OH).

Caracterización espectroscópica de los compuestos [HO$^{R(n)2}$HOO$^{R(n)2}$], 1,5-bis-(3',4'-dialquiloxifenil)-pentano-1,3,5-triona, 2b (136 – 139)

[HO$^{R(12)2}$HOOR$^{(12)2}$] (136): ν_{max}/cm^{-1}: 3077d ν(O–H), 2920mf, 2850mf ν(C–H), 1675m ν(C=O)$_{ceto}$, 1596f ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=O)$_{enol}$, 1567h ν(C=C)$_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.48 (72 H, m, CH_2), 1.84 (8 H, m, ^3J 6.6,

CH_2), 4.05 (8 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.25 (s, $COCH_2CO$), 5.90 (s) y 6.23 (s) (CCHCO), 6.84 (d, ^3J 8.9), 6.85 (d, ^3J 8.9), 6.88 (d, ^3J 8.9) y 6.92 (d, ^3J 8.9), (2 H, H_m), 7.37 (d, ^4J 2.3), 7.48 (d, ^4J 2.3), 7.56 (d, ^4J 2.3) y 7.58 (d, ^4J 2.3), (2 H, H_o), 7.41 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3), 7.52 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3), 7.64 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3) y 7.72 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3) (2 H, $H_{o'}$), 14.87 (s) y 16.08 (s) (OH).

[$HO^{R(14)2}HOO^{R(14)2}$] (137): ν_{max}/cm^{-1}: 3077d ν(O–H), 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1675m $\nu(C{=}O)_{ceto}$, 1596f $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + $\nu(C{=}O)_{enol}$, 1571h $\nu(C{=}C)_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.27 – 1.46 (88 H, m, CH_2), 1.81 (8 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.04 (8 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.22 (s, $COCH_2CO$), 5.90 (s) y 6.23 (s) (CCHCO), 6.85 (d, ^3J 8.9), 6.89 (d, ^3J 8.9) y 6.90 (d, ^3J 8.9), (2 H, H_m), 7.44 (d, ^4J 2.3), y 7.56 (d, ^4J 2.3), (2 H, H_o), 7.62 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3) y 7.70 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3) (2 H, $H_{o'}$), 14.88 (s) y 16.13 (s) (OH).

[$HO^{R(16)2}HOO^{R(16)2}$] (138): ν_{max}/cm^{-1}: 3084d ν(O–H), 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1675m $\nu(C{=}O)_{ceto}$, 1597f $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + $\nu(C{=}O)_{enol}$, 1572h $\nu(C{=}C)_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.47 (104 H, m, CH_2), 1.83 (8 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.05 (8 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.19 (s, $COCH_2CO$), 5.93 (s) y 6.10 (s) (CCHCO), 6.87 (d, ^3J 8.9), 6.89 (d, ^3J 8.9) y 6.90 (d, ^3J 8.9), (2 H, H_m), 7.45 (d, ^4J 2.3), 7.48 (d, ^4J 2.3), 7.53 (d, ^4J 2.3) y 7.55 (d, ^4J 2.3), (2 H, H_o), 7.70 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3) y 7.81 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3) (2 H, $H_{o'}$), 14.93 (s) y 16.32 (s) (OH).

[$HO^{R(18)2}HOO^{R(18)2}$] (139): ν_{max}/cm^{-1}: 3091d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1675h $\nu(C{=}O)_{ceto}$, 1599f $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + $\nu(C{=}O)_{enol}$, 1569h $\nu(C{=}C)_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.46 (120 H, m, CH_2), 1.81 (8 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.05 (8 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.25 (s, $COCH_2CO$), 5.55 (s) y 6.11 (s) (CCHCO), 6.87 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.45 (d, ^4J 2.3) y 7.55 (d, ^4J 2.3), (2 H, H_o), 7.48 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3) y 7.68 (dd, ^3J 8.9, ^4J 2.3) (2 H, $H_{o'}$), 14.86 (s) y 16.31 (s) (OH).

Caracterización espectroscópica de los compuestos [$HO^{R'(n)2}HOO^{R'(n)2}$], 1,5-bis-(3',5'-dialquiloxifenil)-pentano-1,3,5-triona, 2c (140 – 143)

[$HO^{R'(12)2}HOO^{R'(12)2}$] (140): ν_{max}/cm^{-1}: 3105d ν(O–H), 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1689d $\nu(C{=}O)_{ceto}$, 1606h $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1591mf $\nu(C{=}O)_{enol}$, 1567h $\nu(C{=}C)_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.89 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.25 – 1.43 (72 H, m, CH_2), 1.78 (8 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 3.97 (8 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.27 (s, $COCH_2CO$), 5.92 (s) y 6.23 (s) (CCHCO), 6.58 (t, ^4J 2.3), 6.60 (t, ^4J 2.3), 6.66 (t, ^4J 2.3) y 6.68 (t, ^4J 2.3), (2 H, H_p), 6.95 (d, ^4J 2.3), 7.12 (d, ^4J 2.3), 7.14 (d, ^4J 2.3) y 7.20 (d, ^4J 2.3), (4 H, H_o), 14.71 (s) y 15.77 (s) (OH).

[$HO^{R'(14)2}HOO^{R'(14)2}$] (141): ν_{max}/cm^{-1}: 3112d ν(O–H), 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1692m $\nu(C{=}O)_{ceto}$, 1605h $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1594mf $\nu(C{=}O)_{enol}$, 1567h $\nu(C{=}C)_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$;

Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.27 – 1.45 (88 H, m, CH_2), 1.77 (8 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 3.97 (8 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.27 (s, $COCH_2CO$), 5.94 (s) y 6.22 (s) (CCHCO), 6.58 (t, ^4J 2.3), 6.63 (t, ^4J 2.3), 6.66 (t, ^4J 2.3) y 6.68 (t, ^4J 2.3), (2 H, H_p), 6.95 (d, ^4J 2.3), 7.08 (d, ^4J 2.3), 7.12 (d, ^4J 2.3) y 7.21 (d, ^4J 2.3), (4 H, H_o), 14.71 (s) y 15.83 (s) (OH).

[$HO^{R'(16)2}HOO^{R'(16)2}$] (142): ν_{max}/cm^{-1}: 3091d ν(O–H), 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1693d $\nu(C{=}O)_{ceto}$, 1595mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + $\nu(C{=}O)_{enol}$, 1569h $\nu(C{=}C)_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.44 (104 H, m, CH_2), 1.77 (8 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 3.97 (8 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.26 (s, $COCH_2CO$), 5.95 (s) y 6.23 (s) (CCHCO), 6.57 (t, ^4J 2.3), 6.63 (t, ^4J 2.3), 6.67 (t, ^4J 2.3) y 6.68 (t, ^4J 2.3), (2 H, H_p), 6.95 (d, ^4J 2.3), 7.08 (d, ^4J 2.3), 7.12 (d, ^4J 2.3) y 7.20 (d, ^4J 2.3), (4 H, H_o), 14.72 (s) y 15.84 (s) (OH).

[$HO^{R'(18)2}HOO^{R'(18)2}$] (143): ν_{max}/cm^{-1}: 3105d ν(O–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1694m $\nu(C{=}O)_{ceto}$, 1604h $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1593mf $\nu(C{=}O)_{enol}$, 1571mf $\nu(C{=}C)_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.29 – 1.46 (120 H, m, CH_2), 1.77 (8 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 3.96 (8 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.25 (s, $COCH_2CO$), 5.95 (s) y 6.23 (s) (CCHCO), 6.58 (t, ^4J 2.3), 6.60 (t, ^4J 2.3), 6.66 (t, ^4J 2.3) y 6.68 (t, ^4J 2.3), (2 H, H_p), 6.96 (d, ^4J 2.3), 7.08 (d, ^4J 2.3), 7.12 (d, ^4J 2.3) y 7.21 (d, ^4J 2.3), (4 H, H_o), 14.71 (s) y 15.81 (s) (OH).

Caracterización espectroscópica de los compuestos [$HO^{R(n)3}HOO^{R(n)3}$], 1,5-bis-(3',4',5'-trialquiloxifenil)-pentano-1,3,5-triona, 2d (144 – 147)

[$HO^{R(12)3}HOO^{R(12)3}$] (144): ν_{max}/cm^{-1}: 3098d ν(O–H), 2922mf, 2852mf ν(C–H), 1685f $\nu(C{=}O)_{ceto}$, 1608h $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1587f $\nu(C{=}O)_{enol}$, 1571h $\nu(C{=}C)_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (18 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.25 – 1.46 (108 H, m, CH_2), 1.82 (12 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.01 (12 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.26 (s, $COCH_2CO$), 5.91 (s) y 6.22 (s) (CCHCO), 7.05 (s), 7.06 (s), 7.09 (s) y 7.17 (4 H, H_o), 14.85 (s) y 16.24 (s) (OH).

[$HO^{R(14)3}HOO^{R(14)3}$] (145): ν_{max}/cm^{-1}: 3084d ν(O–H), 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1684f $\nu(C{=}O)_{ceto}$, 1587f $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + $\nu(C{=}O)_{enol}$, 1567h $\nu(C{=}C)_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (18 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.47 (132 H, m, CH_2), 1.81 (12 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.02 (12 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.28 (s, $COCH_2CO$), 5.90 (s) y 6.21 (s) (CCHCO), 7.04 (s), 7.05 (s), 7.09 (s) y 7.17 (4 H, H_o), 14.85 (s) y 16.24 (s) (OH).

[$HO^{R(16)3}HOO^{R(16)3}$] (146): ν_{max}/cm^{-1}: 3078d ν(O–H), 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1684f $\nu(C{=}O)_{ceto}$, 1586s $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + $\nu(C{=}O)_{enol}$, 1570h $\nu(C{=}C)_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (18 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.45 (156 H, m, CH_2), 1.80 (12 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.01 (12 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.24 (s, $COCH_2CO$), 5.92 (s) y 6.27 (s) (CCHCO), 7.04 (s), 7.05 (s), 7.08 (s) y 7.20 (4 H, H_o), 14.86 (s) y 16.23 (s) (OH).

[HO$^{R(18)3}$HOO$^{R(18)3}$] (147): ν_{max}/cm^{-1}: 3099d ν(O–H), 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1684m ν(C=O)$_{ceto}$, 1585f ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=O)$_{enol}$, 1570h ν(C=C)$_{enol}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.87 (18 H, t, ^3J 6.6, CH_3), 1.26 – 1.45 (180 H, m, CH_2), 1.80 (12 H, m, ^3J 6.6, CH_2), 4.02 (12 H, m, ^3J 6.6, OCH_2), 4.24 (s, $COCH_2CO$), 5.88 (s) y 6.22 (s) (CCHCO), 7.04 (s), 7.05 (s), 7.08 (s) y 7.17 (4 H, H_o), 14.84 (s) y 16.29 (s) (OH).

9.2.7 Preparación y caracterización del compuesto [Cu$_2$(O$^{R(8)}$OO$^{R(8)}$)$_2$], bis(1,5-bis-(4'-octiloxifenil)-pentano-1,3,5-trionato)dicobre(II) (148)

Sobre una disolución de 0.53 g (1 mmol) del compuesto 1,5-bis-(4'-octiloxifenil)-pentano-1,3,5-triona (**130**) en 20 mL de cloroformo a 50 ºC se adicionó, gota a gota una disolución de 0.22 g (1.1 mmol) de acetato de cobre(II) monohidratado en 25 mL de metanol a 50 ºC. La mezcla adquirió coloración verde y se mantuvo a reflujo durante 3 horas, tiempo tras el cual se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadieron 30 mL de metanol frio para lograr precipitar el producto. Éste se filtró y lavó con metanol previamente a su recristalización en una mezcla 1:1 de tetrahidrofurano y acetona, lo que dio lugar a un sólido verde oscuro que fue filtrado y secado a vacío.

La tabla 9.8 recopila los datos analíticos y la asignación de las bandas más intensas del espectro IR del compuesto **148**.

Tabla 9.8 Datos analíticos y espectroscópicos de compuesto **[Cu$_2$(O$^{R(8)}$OO$^{R(8)}$)$_2$]**.

Compuesto	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Rto. (%)	A. E. Calculado % C	A. E. Calculado % H	A. E. Experimental % C	A. E. Experimental % H	T. Fus. (ºC)
148	$C_{66}H_{88}O_{10}Cu_2$	1168.5	90	67.8	7.6	67.4	7.3	270

MS (*m/z*): 1068 (M^+).

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2919m, 2853m ν (C-H), 1606m ν (C=C), 1528mf ν (C=O).

9.2.8 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo I y II (149 – 208)

Para la síntesis de los compuestos, de acuerdo con el procedimiento descrito para especies semejantes,[13] previamente se obtuvieron los precursores 4-(2'-X-4'-hidroxifenilazo)acetofenona y 4-(2'-X-4'-hidroxifenilazo)benzoato de etilo (X = H, Cl, CH_3). Para ello se disolvieron 20 mmol de 4-aminoacetofenona (2.70 g) o 4-aminobenzoato de etilo (3.30 g) en 75 mL de una disolución de ácido clorhídrico 4 M.

Estas disoluciones se enfriaron a 0 ºC y a continuación se adicionó gota a gota una disolución de 21 mmol de $NaNO_2$ en 5 mL de agua. La mezcla se mantuvo a 0 ºC con agitación vigorosa durante 5 minutos. Tras este tiempo, la mezcla se añadió gota a gota sobre una disolución de 20 mmol de fenol (1.88 g), 3-clorofenol (2.57 g) o *m*-cresol (2.16 g), según el sustituyente lateral requerido, en 50 mL de hidróxido sódico 3 M a 0 ºC y manteniendo una agitación vigorosa. Una vez completada la adición, la mezcla se mantuvo 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, tiempo tras el cual, los sólidos pastosos de color naranja fueron filtrados y recristalizados dos veces en etanol, para dar lugar a productos de color rojo intenso en todos los casos. Rendimientos: 4-(4'-hidroxifenilazo)acetofenona, 3.26 g (68 %); 4-(2'-cloro-4'-hidroxifenilazo)acetofenona, 3.85 g (70 %); 4-(2'-metil-4'-hidroxifenilazo)acetofenona, 3.31 g (65 %); 4-(4'-hidroxifenilazo)benzoato de etilo, 3.34 g (62 %); 4-(2'-cloro-4'-hidroxifenilazo)benzoato de etilo, 4.11 g (67 %); 4-(2'-metil-4'-hidroxifenilazo)benzoato de etilo, 3.71 g (65 %).

Una vez obtenidos, para la reacción de alquilación se disolvieron 3 mmol del correspondiente precursor y 3.3 mmol del derivado halogenado adecuado ($C_nH_{2n+1}I$, n = 1, 2, 4; $C_nH_{2n+1}Br$, n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18) en 50 mL de acetona. Sobre la disolucion se añadieron 4.5 mmol de K_2CO_3 y la mezcla obtenida se mantuvo a reflujo durante 24 horas. Tras este tiempo, el crudo de reacción se llevó a sequedad y se disolvió en 75 mL de diclorometano para, a continuación lavarlo con agua (2 × 100 mL), ácido clorhídrico 0.5 M (2 × 30 mL) y agua (2 × 100 mL). La fase orgánica se secó bajo $MgSO_4$ anhidro y se evaporó el disolvente hasta sequedad. El sólido obtenido, de color rojo y aspecto ligeramente pastoso se recristalizó dos veces en etanol/acetona 1:1, filtró y secó a vacío.

La tabla 9.9 recopila los rendimientos y los datos analíticos de todos los compuestos, así como las temperaturas de fusión de aquéllos que no exhiben comportamiento cristal líquido. Las principales bandas observadas en los espectros IR registrados en pastilla de KBr, así como la asignación de las señales de los espectros ^{1}H-RMN registrados en disolución de $CDCl_3$ a temperatura ambiente, junto a su interpretación se listan a continuación.

Tabla 9.9 (a) Datos analíticos de los compuestos **Ia**, **Ib** y **Ic**.

Compuesto			Fórmula	Peso molec.	Rto.	Análisis calculado			Análisis experimental			T Fus.
Tipo	*n*	num.	molecular	(g/mol)	(%)	% C	% H	% N	% C	% H	% N	(ºC)
Ia	1	**149**	$C_{15}H_{14}N_2O_2$	254.3	45	70.8	5.6	11.0	70.3	5.5	10.9	149
	2	**150**	$C_{16}H_{16}N_2O_2$	268.3	52	71.6	6.0	10.4	71.4	5.9	10.4	[a]
	4	**151**	$C_{18}H_{20}N_2O_2$	296.4	60	72.9	6.8	9.4	72.5	6.7	9.4	[a]
	6	**152**	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	324.4	65	74.0	7.5	8.6	73.7	7.3	8.7	[a]
	8	**153**	$C_{22}H_{28}N_2O_2$	352.5	76	75.0	8.0	8.0	74.6	7.8	8.0	[a]
	10	**154**	$C_{24}H_{32}N_2O_2$	380.5	73	75.7	8.5	7.4	75.4	8.3	7.4	[a]
	12	**155**	$C_{26}H_{36}N_2O_2$	408.6	78	76.4	8.9	6.9	76.4	8.6	6.9	[a]
	14	**156**	$C_{28}H_{40}N_2O_2$	436.6	77	77.0	9.2	6.4	76.8	9.0	6.5	[a]
	16	**157**	$C_{30}H_{44}N_2O_2$	464.7	67	77.5	9.5	6.0	76.8	9.0	5.9	[a]
	18	**158**	$C_{32}H_{48}N_2O_2$	492.7	62	78.0	9.8	5.7	77.4	9.7	5.6	[a]
Ib	1	**159**	$C_{15}H_{13}N_2O_2Cl$	288.7	56	62.4	4.5	9.7	62.3	4.5	9.4	118
	2	**160**	$C_{16}H_{15}N_2O_2Cl$	302.8	65	63.5	5.0	9.3	63.2	4.9	9.3	110
	4	**161**	$C_{18}H_{19}N_2O_2Cl$	330.8	70	65.3	5.8	8.5	65.0	5.7	8.4	91
	6	**162**	$C_{20}H_{23}N_2O_2Cl$	358.9	72	66.9	6.5	7.8	66.4	6.4	7.7	114
	8	**163**	$C_{22}H_{27}N_2O_2Cl$	386.9	74	68.3	7.0	7.2	68.5	6.8	7.2	97
	10	**164**	$C_{24}H_{31}N_2O_2Cl$	415.0	80	69.5	7.5	6.8	69.3	7.3	6.8	85
	12	**165**	$C_{26}H_{35}N_2O_2Cl$	443.0	88	70.5	8.0	6.3	70.1	7.7	6.3	91
	14	**166**	$C_{28}H_{39}N_2O_2Cl$	471.1	87	71.4	8.3	6.0	71.1	8.0	5.9	88
	16	**167**	$C_{30}H_{43}N_2O_2Cl$	499.1	79	72.2	8.7	5.6	72.1	8.5	5.3	87
	18	**168**	$C_{32}H_{47}N_2O_2Cl$	527.2	72	72.9	9.0	5.3	73.2	8.7	5.1	91
Ic	1	**169**	$C_{16}H_{16}N_2O_2$	268.3	51	71.6	6.0	10.4	71.9	6.0	10.3	119
	2	**170**	$C_{17}H_{18}N_2O_2$	282.3	49	72.3	6.4	9.9	71.9	6.3	10.0	110
	4	**171**	$C_{19}H_{22}N_2O_2$	310.4	67	73.5	7.1	9.0	73.5	6.9	8.9	88
	6	**172**	$C_{21}H_{26}N_2O_2$	338.4	75	74.5	7.7	8.3	74.2	7.6	8.2	100
	8	**173**	$C_{23}H_{30}N_2O_2$	366.5	84	75.4	8.3	7.6	74.9	8.1	7.7	107
	10	**174**	$C_{25}H_{34}N_2O_2$	394.6	79	76.1	8.7	7.1	75.6	8.5	7.2	88
	12	**175**	$C_{27}H_{38}N_2O_2$	422.6	88	76.7	9.1	6.6	76.3	8.7	6.3	85
	14	**176**	$C_{29}H_{42}N_2O_2$	450.7	78	77.3	9.4	6.2	76.7	9.1	5.9	81
	16	**177**	$C_{31}H_{46}N_2O_2$	478.7	75	77.8	9.7	5.9	77.5	9.3	6.8	93
	18	**178**	$C_{33}H_{50}N_2O_2$	506.8	60	78.2	9.9	5.5	77.7	9.5	5.3	94

[a] No incluido al exhibir comportamiento LC

Tabla 9.9 (b) Datos analíticos de los compuestos **IIa**, **IIb** y **IIc**.

Compuesto			Fórmula	Peso molec.	Rto.	Análisis calculado			Análisis experimental			T Fus.
Tipo	***n***	**num.**	**molecular**	**(g/mol)**	**(%)**	**% C**	**% H**	**% N**	**% C**	**% H**	**% N**	**(ºC)**
IIa	1	**179**	$C_{16}H_{16}N_2O_3$	284.3	67	67.6	5.7	9.8	67.4	6.6	9.8	105
	2	**180**	$C_{17}H_{18}N_2O_3$	298.3	58	68.4	6.1	9.4	68.2	6.0	9.4	122
	4	**181**	$C_{19}H_{22}N_2O_3$	326.4	61	69.9	6.8	8.6	69.6	6.7	8.6	[a]
	6	**182**	$C_{21}H_{26}N_2O_3$	354.4	61	71.2	7.4	7.9	70.8	7.2	7.9	[a]
	8	**183**	$C_{23}H_{30}N_2O_3$	382.5	73	72.2	7.9	7.3	72.0	7.8	7.4	[a]
	10	**184**	$C_{25}H_{34}N_2O_3$	410.5	68	73.1	8.3	6.8	73.0	8.2	6.8	[a]
	12	**185**	$C_{27}H_{38}N_2O_3$	438.6	78	73.9	8.7	6.4	73.8	8.4	6.4	[a]
	14	**186**	$C_{29}H_{42}N_2O_3$	466.6	75	74.6	9.1	6.0	74.4	8.4	6.3	[a]
	16	**187**	$C_{31}H_{46}N_2O_3$	494.7	64	75.3	9.4	5.7	75.3	9.0	5.5	[a]
	18	**188**	$C_{33}H_{50}N_2O_3$	522.7	60	75.8	9.6	5.4	75.6	9.4	5.3	[a]
IIb	1	**189**	$C_{16}H_{15}N_2O_3Cl$	318.8	52	60.3	4.7	8.8	60.0	4.8	8.7	135
	2	**190**	$C_{17}H_{17}N_2O_3Cl$	332.8	59	61.4	5.1	8.4	61.3	5.0	8.5	98
	4	**191**	$C_{19}H_{21}N_2O_3Cl$	360.9	73	63.2	5.9	7.8	62.3	6.8	7.7	99
	6	**192**	$C_{21}H_{25}N_2O_3Cl$	388.9	78	64.9	6.5	7.2	65.0	6.3	7.2	113
	8	**193**	$C_{23}H_{29}N_2O_3Cl$	417.0	72	66.2	7.0	6.7	65.8	6.8	6.7	83
	10	**194**	$C_{25}H_{33}N_2O_3Cl$	445.0	85	67.5	7.5	6.3	67.4	7.3	6.3	99
	12	**195**	$C_{27}H_{37}N_2O_3Cl$	473.1	81	68.6	7.9	5.9	68.9	7.8	5.7	83
	14	**196**	$C_{29}H_{41}N_2O_3Cl$	501.1	84	69.5	8.2	5.4	68.8	8.0	5.4	78
	16	**197**	$C_{31}H_{45}N_2O_3Cl$	529.2	72	70.4	8.6	5.3	69.7	8.3	5.3	78
	18	**198**	$C_{33}H_{49}N_2O_3Cl$	557.2	67	71.1	8.7	5.0	70.8	8.7	5.0	79
IIc	1	**199**	$C_{17}H_{18}N_2O_3$	298.3	59	68.4	6.1	9.4	68.0	6.0	9.4	97
	2	**200**	$C_{18}H_{20}N_2O_3$	312.4	68	69.2	6.4	9.0	68.7	6.3	9.0	84
	4	**201**	$C_{20}H_{24}N_2O_3$	340.5	75	70.6	7.1	8.2	69.9	6.8	8.0	91
	6	**202**	$C_{22}H_{28}N_2O_3$	368.5	77	71.7	7.7	7.6	71.5	7.4	7.5	121
	8	**203**	$C_{24}H_{32}N_2O_3$	397.6	83	72.7	8.1	7.1	72.4	7.9	7.1	96
	10	**204**	$C_{26}H_{36}N_2O_3$	424.6	86	73.5	8.5	6.6	73.7	8.2	6.6	102
	12	**205**	$C_{28}H_{40}N_2O_3$	452.7	89	74.3	8.9	6.2	73.9	8.6	6.3	95
	14	**206**	$C_{30}H_{44}N_2O_3$	480.7	84	75.0	9.2	5.8	74.6	8.8	5.9	85
	16	**207**	$C_{32}H_{48}N_2O_3$	508.8	76	75.5	9.5	5.5	74.9	9.1	5.2	79
	18	**208**	$C_{34}H_{52}N_2O_3$	563.8	68	76.1	9.8	5.2	75.6	9.5	5.3	72

[a] No incluido al exhibir comportamiento LC

Caracterización espectroscópica de los compuestos Ia-*n*, 4-(4'-alquiloxifenilazo)acetofenona (149 – 158)

Ia-*1* (149): ν_{max}/cm^{-1}: 2962d, 2841d ν(C–H), 1670mf ν(C=O), 1602mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1500d ν(N=N), 1252f, 1025d ν(C–O)$_{éter}$, 839m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 2.66 (3 H, s, CH_3), 3.91 (3 H, s, OCH_3), 7.04 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.93 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.97 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ia-*2* (150): ν_{max}/cm^{-1}: 2979d, 2925d ν(C–H), 1682mf ν(C=O), 1595mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1500d ν(N=N), 1258f, 1039d ν(C–O)$_{éter}$, 856m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 1.47 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.14 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.93 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.95 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ia-*4* (151): ν_{max}/cm^{-1}: 2937d, 2872d ν(C–H), 1677mf ν(C=O), 1601mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1499d ν(N=N), 1249f, 1040d ν(C–O)$_{éter}$, 841m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 1.00 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.53 (2 H, m, ^3J 6.5, CH_2), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.07 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.93 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.95 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ia-*6* (152): ν_{max}/cm^{-1}: 2936m, 2861m ν(C–H), 1677mf ν(C=O), 1604mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1501d ν(N=N), 1252f, 1028d ν(C–O)$_{éter}$, 840m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.92 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.35 – 1.48 (6 H, m, CH_2), 1.83 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.06 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.95 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ia-*8* (153): ν_{max}/cm^{-1}: 2921m, 2854m ν(C–H), 1677mf ν(C=O), 1604mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1501d ν(N=N), 1253f, 1027d ν(C–O)$_{éter}$, 841m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.89 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.30 – 1.48 (10 H, m, CH_2), 1.83 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.05 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.95 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ia-*10* (154): ν_{max}/cm^{-1}: 2919f, 2851f ν(C–H), 1677mf ν(C=O), 1603mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1500d ν(N=N), 1253f, 1024d ν(C–O)$_{éter}$, 840m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.28 – 1.45 (14 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.05 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.95 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.09 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ia-*12* (155): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1677mf ν(C=O), 1602mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1500d ν(N=N), 1252f, 1026d ν(C–O)$_{éter}$, 842m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.27 – 1.48 (18 H, m, CH_2), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5,

CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.05 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.95 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ia-*14* (156): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2849mf ν(C–H), 1677mf ν(C=O), 1604mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1501d ν(N=N), 1253f, 1022d ν(C–O)$_{éter}$, 841m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (22 H, m, CH_2), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.05 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.95 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ia-*16* (157): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2848mf ν(C–H), 1677mf ν(C=O), 1604mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1501d ν(N=N), 1253f, 1025d ν(C–O)$_{éter}$, 841m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.25 – 1.48 (26 H, m, CH_2), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.05 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.95 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ia-*18* (158): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2849mf ν(C–H), 1677mf ν(C=O), 1604mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1501d ν(N=N), 1253f, 1024d ν(C–O)$_{éter}$, 841m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.25 – 1.46 (30 H, m, CH_2), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.05 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.95 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Caracterización espectroscópica de los compuestos Ib-*n*, 4-(2'-cloro-4'-alquiloxifenilazo)acetofenona (159 – 168)

Ib-*1* (159): ν_{max}/cm^{-1}: 2937d, 2837d ν(C–H), 1676mf ν(C=O), 1595mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1488d ν(N=N), 1265f, 1028d ν(C–O)$_{éter}$, 846m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 2.67 (3 H, s, CH_3), 3.90 (3 H, s, OCH_3), 6.89 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.10 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.82 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.99 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.11 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ib-*2* (160): ν_{max}/cm^{-1}: 2980d, 2930d ν(C–H), 1680mf ν(C=O), 1593mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1487d ν(N=N), 1260f, 1043d ν(C–O)$_{éter}$, 849m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 1.46 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.12 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.09 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.81 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.98 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ib-*4* (161): ν_{max}/cm^{-1}: 2956d, 2870d ν(C–H), 1678mf ν(C=O), 1597mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1487d ν(N=N), 1262f, 1041d ν(C–O)$_{éter}$, 845m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 1.00 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.51 (2 H, m, ^3J 6.5, CH_2), 1.80 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.05 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.09 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.81 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.98 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ib-*6* (162): ν_{max}/cm^{-1}: 2936m, 2856m ν(C–H), 1681mf ν(C=O), 1594mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1486d ν(N=N), 1261f, 1039d ν(C–O)$_{éter}$, 847m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.92 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.35 – 1.47 (6 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.04 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.09 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.81 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.98 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ib-*8* (163): ν_{max}/cm^{-1}: 2918m, 2849m ν(C–H), 1681mf ν(C=O), 1599mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1489d ν(N=N), 1263f, 1025d ν(C–O)$_{éter}$, 847m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.89 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.30 – 1.47 (10 H, m, CH_2), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.09 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.82 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.98 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ib-*10* (164): ν_{max}/cm^{-1}: 2918f, 2848f ν(C–H), 1682mf ν(C=O), 1600mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1490d ν(N=N), 1263f, 1045d ν(C–O)$_{éter}$, 847m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.89 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.28 – 1.47 (14 H, m, CH_2), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.04 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.09 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.82 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.98 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ib-*12* (165): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2850mf ν(C–H), 1682mf ν(C=O), 1601mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1490d ν(N=N), 1264f, 1022d ν(C–O)$_{éter}$, 848m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.28 – 1.45 (18 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.09 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.82 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.98 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ib-*14* (166): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2850mf ν(C–H), 1681mf ν(C=O), 1600mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1490d ν(N=N), 1263f, 1044d ν(C–O)$_{éter}$, 849m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (22 H, m, CH_2), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.04 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.09 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.82 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.98 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ib-*16* (177): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1680mf ν(C=O), 1599mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1489d ν(N=N), 1264f, 1022d ν(C–O)$_{éter}$, 842m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.45 (26 H, m, CH_2), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.09 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.82 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.98 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ib-*18* (178): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1680mf ν(C=O), 1600mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1489d ν(N=N), 1264f, 1029d ν(C–O)$_{éter}$, 842m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$;

Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.25 – 1.45 (30 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.09 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.82 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.98 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.10 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Caracterización espectroscópica de los compuestos Ic-*n*, 4-(2'-metil-4'-alquiloxifenilazo)acetofenona (169 – 178)

Ic-*1* (169): ν_{max}/cm^{-1}: 2963d, 2837d ν(C–H), 1677mf ν(C=O), 1597mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1489d ν(N=N), 1262f, 1038d $\nu(C–O)_{éter}$, 851m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 2.66 (3 H, s, CH_3), 2.75 (3 H, s, CH_3), 3.88 (3 H, s, OCH_3), 6.82 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.86 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.76 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.93 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.09 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ic-*2* (170): ν_{max}/cm^{-1}: 2981d, 2933d ν(C–H), 1679mf ν(C=O), 1595mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1493d ν(N=N), 1247f, 1042d $\nu(C–O)_{éter}$, 847m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 1.45 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 2.66 (3 H, s, CH_3), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.12 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.76 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.09 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ic-*4* (171): ν_{max}/cm^{-1}: 2929d, 2865d ν(C–H), 1684mf ν(C=O), 1594mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1492d ν(N=N), 1245f, 1027d $\nu(C–O)_{éter}$, 845m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 1.00 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.51 (2 H, m, ^3J 6.5, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.04 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.77 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.93 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.09 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ic-*6* (172): ν_{max}/cm^{-1}: 2923m, 2852m ν(C–H), 1680mf ν(C=O), 1598mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1493d ν(N=N), 1246f, 1025d $\nu(C–O)_{éter}$, 844m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.92 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.34 – 1.46 (6 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.04 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.76 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.09 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ic-*8* (173): ν_{max}/cm^{-1}: 2918m, 2848m ν(C–H), 1681mf ν(C=O), 1600mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1492d ν(N=N), 1246f, 1031d $\nu(C–O)_{éter}$, 848m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.89 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.30 – 1.48 (10 H, m, CH_2), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.76 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.09 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ic-*10* (174): ν_{max}/cm^{-1}: 2918f, 2849f ν(C–H), 1681mf ν(C=O), 1602mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1493d ν(N=N), 1248f, 1027d ν(C–O)$_{éter}$, 847m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.46 (14 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.76 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.09 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ic-*12* (175): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2850mf ν(C–H), 1682mf ν(C=O), 1602mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1493d ν(N=N), 1249f, 1030d ν(C–O)$_{éter}$, 849m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.27 – 1.45 (18 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.78 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.93 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.09 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ic-*14* (176): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1681mf ν(C=O), 1602mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1492d ν(N=N), 1249f, 1037d ν(C–O)$_{éter}$, 841m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.44 (22 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.76 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.09 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ic-*16* (177): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1679mf ν(C=O), 1598mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1492d ν(N=N), 1244f, 1026d ν(C–O)$_{éter}$, 842m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.44 (26 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.76 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.09 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Ic-*18* (178): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2849mf ν(C–H), 1678mf ν(C=O), 1599mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1492d ν(N=N), 1245f, 1035d ν(C–O)$_{éter}$, 842m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.45 (30 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.66 (3 H, s, CH_3), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.77 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.09 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Caracterización espectroscópica de los compuestos IIa-*n*, 4-(4'-alquiloxifenilazo)benzoato de etilo (179 – 188)

IIa-*1* (179): ν_{max}/cm^{-1}: 2979d, 2841d ν(C–H), 1705mf ν(C=O), 1602mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1498d ν(N=N), 1272mf, 1100m ν(C–O)$_{éster}$, 1245f, 1026d ν(C–O)$_{éter}$, 835m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 1.45 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 3.91 (3 H, s, OCH_3), 4.41 (2 H, c,

^3J 6.5, OCH_2), 7.03 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.95 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIa-*2* (180): ν_{max}/cm^{-1}: 2982d, 2900d ν(C–H), 1710mf ν(C=O), 1601mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1497d ν(N=N), 1279mf, 1107m $\nu(C–O)_{éster}$, 1248f, 1018d $\nu(C–O)_{éter}$, 842m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 1.42 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.47 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 4.14 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.95 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIa-*4* (181): ν_{max}/cm^{-1}: 2936d, 2870d ν(C–H), 1711mf ν(C=O), 1599mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1498d ν(N=N), 1278mf, 1103m $\nu(C–O)_{éster}$, 1245f, 1038d $\nu(C–O)_{éter}$, 842m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 1.00 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.45 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.53 (2 H, m, ^3J 6.5, CH_2), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.06 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.93 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIa-*6* (182): ν_{max}/cm^{-1}: 2939m, 2870m ν(C–H), 1713mf ν(C=O), 1604mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1500d ν(N=N), 1275mf, 1105m $\nu(C–O)_{éster}$, 1256f, 1017d $\nu(C–O)_{éter}$, 832m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.92 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.31 – 1.49 (6 H, m, CH_2), 1.43 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.83 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.05 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIa-*8* (183): ν_{max}/cm^{-1}: 2920m, 2854m ν(C–H), 1715mf ν(C=O), 1603mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1500d ν(N=N), 1281mf, 1105m $\nu(C–O)_{éster}$, 1260f, 1021d $\nu(C–O)_{éter}$, 842m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.89 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.30 – 1.48 (10 H, m, CH_2), 1.45 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.83 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.05 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIa-*10* (184): ν_{max}/cm^{-1}: 2920f, 2850f ν(C–H), 1714mf ν(C=O), 1604mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1502d ν(N=N), 1275mf, 1105m $\nu(C–O)_{éster}$, 1258f, 1015d $\nu(C–O)_{éter}$, 843m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.28 – 1.46 (14 H, m, CH_2), 1.43 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.05 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIa-*12* (185): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2850mf ν(C–H), 1716mf ν(C=O), 1603mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1501d ν(N=N), 1278mf, 1104m $\nu(C–O)_{éster}$, 1255f, 1017d $\nu(C–O)_{éter}$, 844m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.48 (18 H, m, CH_2), 1.42 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.83 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.05 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2

H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.92 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIa-*14* (186): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1716mf ν(C=O), 1603mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1501d ν(N=N), 1281mf, 1106m $\nu(C–O)_{éster}$, 1254f, 1017d $\nu(C–O)_{éter}$, 842m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.48 (22 H, m, CH_2), 1.42 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.83 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.05 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.95 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIa-*16* (187): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1716mf ν(C=O), 1604mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1502d ν(N=N), 1282mf, 1107m $\nu(C–O)_{éster}$, 1250f, 1022d $\nu(C–O)_{éter}$, 841m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.48 (26 H, m, CH_2), 1.42 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.83 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.05 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.95 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIa-*18* (188): ν_{max}/cm^{-1}: 2918mf, 2849mf ν(C–H), 1716mf ν(C=O), 1603mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1500d ν(N=N), 1282mf, 1106m $\nu(C–O)_{éster}$, 1250f, 1018d $\nu(C–O)_{éter}$, 840m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.49 (30 H, m, CH_2), 1.43 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.83 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.05 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 7.02 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{m'}$), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, $H_{o'}$), 7.95 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Caracterización espectroscópica de los compuestos IIb-*n*, 4-(2'-cloro-4'-alquiloxifenilazo)benzoato de etilo (189 – 198)

IIb-*1* (189): ν_{max}/cm^{-1}: 2979d, 2833d ν(C–H), 1703mf ν(C=O), 1593mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1486d ν(N=N), 1277mf, 1096m $\nu(C–O)_{éster}$, 1235f, 1021d $\nu(C–O)_{éter}$, 859m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 1.43 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 3.90 (3 H, s, OCH_3), 4.42 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.89 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.10 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.82 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.96 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.19 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIb-*2* (190): ν_{max}/cm^{-1}: 2981d, 2934d ν(C–H), 1713mf ν(C=O), 1597mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1490d ν(N=N), 1283mf, 1106m $\nu(C–O)_{éster}$, 1239f, 1047d $\nu(C–O)_{éter}$, 858m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 1.43 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.46 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 4.12 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 4.42 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.08 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.81 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.96 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIb-*4* (191): ν_{max}/cm^{-1}: 2960d, 2870d ν(C–H), 1716mf ν(C=O), 1594mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1487d ν(N=N), 1278mf, 1102m $\nu(C–O)_{éster}$, 1234f, 1023d $\nu(C–O)_{éter}$, 861m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300

MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 1.00 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.43 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.51 (2 H, m, ^3J 6.5, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.04 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.09 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.81 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.96 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIb-*6* (192): ν_{max}/cm^{-1}: 2928m, 2868m ν(C–H), 1707mf ν(C=O), 1596mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1489d ν(N=N), 1275mf, 1107m $\nu(C–O)_{éster}$, 1236f, 1026d $\nu(C–O)_{éter}$, 851m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.92 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.34 – 1.47 (6 H, m, CH_2), 1.43 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.04 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.08 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.81 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.96 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIb-*8* (193): ν_{max}/cm^{-1}: 2923m, 2859m ν(C–H), 1712mf ν(C=O), 1598mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1488d ν(N=N), 1275mf, 1107m $\nu(C–O)_{éster}$, 1233f, 1043d $\nu(C–O)_{éter}$, 837m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.90 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.30 – 1.48 (10 H, m, CH_2), 1.42 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.43 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.08 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.80 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.96 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIb-*10* (194): ν_{max}/cm^{-1}: 2919f, 2849f ν(C–H), 1715mf ν(C=O), 1600mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1490d ν(N=N), 1271mf, 1106m $\nu(C–O)_{éster}$, 1237f, 1017d $\nu(C–O)_{éter}$, 843m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.89 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.28 – 1.48 (14 H, m, CH_2), 1.43 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.42 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.08 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.80 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.96 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIb-*12* (195): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2850mf ν(C–H), 1716mf ν(C=O), 1601mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1490d ν(N=N), 1273mf, 1108m $\nu(C–O)_{éster}$, 1238f, 1021d $\nu(C–O)_{éter}$, 843m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.45 (18 H, m, CH_2), 1.43 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.42 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.08 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.80 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.96 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIb-*14* (196): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2850mf ν(C–H), 1716mf ν(C=O), 1601mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1490d ν(N=N), 1273mf, 1107m $\nu(C–O)_{éster}$, 1238f, 1044d $\nu(C–O)_{éter}$, 844m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.47 (22 H, m, CH_2), 1.43 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.42 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.08 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.80 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.96 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIb-*16* (197): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2850mf ν(C–H), 1706mf ν(C=O), 1595mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1489d ν(N=N), 1278mf, 1106m ν(C–O)$_{éster}$, 1234f, 1016d ν(C–O)$_{éter}$, 867m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.27 – 1.46 (26 H, m, CH_2), 1.43 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.42 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.08 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.80 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.96 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIb-*18* (198): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2850mf ν(C–H), 1716mf ν(C=O), 1598mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1488d ν(N=N), 1276mf, 1107m ν(C–O)$_{éster}$, 1240f, 1013d ν(C–O)$_{éter}$, 842m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.27 – 1.47 (30 H, m, CH_2), 1.43 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.42 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.87 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 7.08 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.80 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.96 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

Caracterización espectroscópica de los compuestos IIc-*n*, 4-(2'-metil-4'-alquiloxifenilazo)benzoato de etilo (199 – 208)

IIc-*1* (199): ν_{max}/cm^{-1}: 2976d, 2927d ν(C–H), 1708mf ν(C=O), 1604mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1491d ν(N=N), 1272mf, 1105m ν(C–O)$_{éster}$, 1240f, 1026d ν(C–O)$_{éter}$, 858m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 1.42 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 2.75 (3 H, s, CH_3), 3.88 (3 H, s, OCH_3), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.80 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.76 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.17 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIc-*2* (200): ν_{max}/cm^{-1}: 2978d, 2925d ν(C–H), 1713mf ν(C=O), 1598mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1496d ν(N=N), 1273mf, 1102m ν(C–O)$_{éster}$, 1247f, 1045d ν(C–O)$_{éter}$, 865m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 1.42 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.45 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.11 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.77 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.91 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.17 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIc-*4* (201): ν_{max}/cm^{-1}: 2959d, 2871d ν(C–H), 1712mf ν(C=O), 1598mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1494d ν(N=N), 1277mf, 1107m ν(C–O)$_{éster}$, 1247f, 1027d ν(C–O)$_{éter}$, 865m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 1.00 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.42 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.52 (2 H, m, ^3J 6.5, CH_2), 1.80 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.04 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.76 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.17 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIc-*6* (202): ν_{max}/cm^{-1}: 2945m, 2854m ν(C–H), 1706mf ν(C=O), 1598mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1493d ν(N=N), 1276mf, 1097m ν(C–O)$_{éster}$, 1245f, 1024d ν(C–O)$_{éter}$, 867m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.92 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.35 – 1.47 (6 H, m, CH_2), 1.41 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5,

OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.77 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.17 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIc-*8* (203): ν_{max}/cm^{-1}: 2919m, 2852m ν(C–H), 1714mf ν(C=O), 1600mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1491d ν(N=N), 1276mf, 1108m $\nu(C–O)_{éster}$, 1248f, 1025d $\nu(C–O)_{éter}$, 842m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.90 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.30 – 1.48 (10 H, m, CH_2), 1.42 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.43 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.75 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.18 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIc-*10* (204): ν_{max}/cm^{-1}: 2918f, 2849f ν(C–H), 1715mf ν(C=O), 1601mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1492d ν(N=N), 1274mf, 1103m $\nu(C–O)_{éster}$, 1245f, 1015d $\nu(C–O)_{éter}$, 846m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.89 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.28 – 1.47 (14 H, m, CH_2), 1.42 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.80 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.75 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.17 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIc-*12* (205): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2859mf ν(C–H), 1717mf ν(C=O), 1597mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1490d ν(N=N), 1274mf, 1100m $\nu(C–O)_{éster}$, 1240f, 1020d $\nu(C–O)_{éter}$, 848m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.27 – 1.49 (18 H, m, CH_2), 1.42 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.76 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.17 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIc-*14* (206): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2849mf ν(C–H), 1717mf ν(C=O), 1597mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1491d ν(N=N), 1276mf, 1096m $\nu(C–O)_{éster}$, 1240f, 1020d $\nu(C–O)_{éter}$, 849m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.48 (22 H, m, CH_2), 1.42 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.76 (1 H, d, ^3J 9.0, H*6*), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.17 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIc-*16* (207): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2849mf ν(C–H), 1718mf ν(C=O), 1596mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1491d ν(N=N), 1274mf, 1096m $\nu(C–O)_{éster}$, 1240f, 1023d $\nu(C–O)_{éter}$, 848m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.26 – 1.48 (26 H, m, CH_2), 1.42 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5*), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H*3*), 7.76 (1 H d, ^3J 9.0, H*6*), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.17 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

IIc-*18* (208): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2851mf ν(C–H), 1716mf ν(C=O), 1597mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1491d ν(N=N), 1283mf, 1097m $\nu(C–O)_{éster}$, 1243f, 1035d $\nu(C–O)_{éter}$, 844m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.25 – 1.48 (30 H, m, CH_2),

1.42 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2), 2.74 (3 H, s, CH_3), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.5, OCH_2), 4.41 (2 H, c, ^3J 6.5, OCH_2), 6.79 (1 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H5), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.1, H3), 7.76 (1 H, d, ^3J 9.0, H6), 7.90 (2 H, d, ^3J 9.0, H_o), 8.17 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m).

9.2.9 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo III (209 – 228)

Los compuestos se prepararon por hidrólisis básica[7] de los derivados obtenidos previamente. Así, se disolvieron 0.5 mmol del correspondiente 4-(2'-cloro-4'-alquiloxifenilazo)benzoato de etilo o 4-(2'-metil-4'-alquiloxifenilazo)benzoato de etilo en 30 mL de tetrahidrofurano y se adicionaron 5 mmol de KOH (0.28 g) disueltos en 10 mL de agua. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 24 horas, tiempo tras el cual se enfrió hasta temperatura ambiente y se adicionó la cantidad necesaria de ácido clorhídrico concentrado hasta llegar a pH = 2. El precipitado se filtró a vacío y lavó con agua para, posteriormente recristalizarlo en una mezcla de tetrahidrofurano y acetona 1:1, obteniendo sólidos de color naranja.

Tabla 9.10 Datos analíticos de los compuestos **IIIb** y **IIIc**.

Compuesto			Fórmula	Peso molec.	Rto.	Análisis calculado			Análisis experimental			T Fus.
Tipo	*n*	num.	molecular	(g/mol)	(%)	% C	% H	% N	% C	% H	% N	(ºC)
IIIb	1	**209**	$C_{14}H_{11}N_2O_3Cl$	290.7	79	57.8	3.8	9.6	57.6	3.9	9.4	[a]
	2	**210**	$C_{15}H_{13}N_2O_3Cl$	304.7	75	59.1	4.3	9.2	59.0	4.5	8.8	[a]
	4	**211**	$C_{17}H_{17}N_2O_3Cl$	332.8	85	61.4	5.2	8.4	61.4	5.2	8.3	[a]
	6	**212**	$C_{19}H_{21}N_2O_3Cl$	360.9	80	63.3	5.9	7.8	62.9	5.7	7.9	[a]
	8	**213**	$C_{21}H_{25}N_2O_3Cl$	388.9	79	64.9	6.5	7.2	64.9	6.4	7.0	[a]
	10	**214**	$C_{23}H_{29}N_2O_3Cl$	417.0	90	66.3	7.0	6.7	66.1	6.9	6.7	[a]
	12	**215**	$C_{25}H_{33}N_2O_3Cl$	445.0	86	67.5	7.5	6.3	67.4	7.3	6.3	[a]
	14	**216**	$C_{27}H_{37}N_2O_3Cl$	473.1	95	68.6	7.9	5.9	68.2	7.6	5.9	[a]
	16	**217**	$C_{29}H_{41}N_2O_3Cl$	501.1	93	69.5	8.3	5.6	69.3	8.0	5.6	[a]
	18	**218**	$C_{31}H_{45}N_2O_3Cl$	529.2	90	70.4	8.6	5.3	70.1	8.3	5.1	[a]
IIIc	1	**219**	$C_{15}H_{14}N_2O_3$	270.3	65	66.7	5.2	10.4	66.2	5.1	10.1	[a]
	2	**220**	$C_{16}H_{16}N_2O_3$	284.3	74	67.6	5.7	9.9	67.3	5.9	9.9	[a]
	4	**221**	$C_{18}H_{20}N_2O_3$	312.4	88	69.2	6.5	9.0	69.1	6.5	8.7	[a]
	6	**222**	$C_{20}H_{24}N_2O_3$	340.5	90	70.6	7.1	8.2	70.7	7.0	8.1	[a]
	8	**223**	$C_{22}H_{28}N_2O_3$	368.5	92	71.7	7.7	7.6	71.7	7.6	7.2	[a]
	10	**224**	$C_{24}H_{32}N_2O_3$	397.6	82	72.7	8.1	7.1	72.7	7.9	7.0	[a]
	12	**225**	$C_{26}H_{36}N_2O_3$	424.6	88	73.6	8.6	6.6	73.9	8.3	6.5	[a]
	14	**226**	$C_{28}H_{40}N_2O_3$	452.7	92	74.3	8.9	6.3	74.0	8.6	6.2	[a]
	16	**227**	$C_{30}H_{44}N_2O_3$	480.7	93	75.0	9.0	5.8	74.5	9.0	5.5	[a]
	18	**228**	$C_{32}H_{48}N_2O_3$	508.8	87	75.5	9.5	5.5	75.2	9.5	5.7	[a]

[a] No incluido al exhibir comportamiento LC

La tabla 9.10 recopila los rendimientos y los datos analíticos de todos los compuestos. Las principales bandas observadas en los espectros IR registrados en pastilla de KBr, así como la asignación de las señales de los espectros ^{1}H-RMN registrados en disolución de acetona-d6 a temperatura ambiente, junto a su interpretación se listan a continuación.

Caracterización espectroscópica de los compuestos IIIb-*n*, ácido 4-(2'-cloro-4'-alquiloxifenilazo)benzoico (209 – 218)

IIIb-*1* (209): ν_{max}/cm^{-1}: 2940d, 2838d ν(C–H), 1683mf ν(COO)$_{as}$, 1591mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1486d ν(N=N), 1423m ν(COO)$_s$, 1281mf, 1128f ν(C–O)$_{carb}$, 1233f, 1045d ν(C–O)$_{éter}$, 868m δ(C–H)$_{Ar.}$ δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 3.79 (0.9 H t, ^3J 6.5, OCH_3 *cis*) y 3.97 (2.1 H, t, ^3J 6.5, OCH_3 *trans*), 6.45 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.70 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 7.01 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*), 7.05 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*) y 7.08 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*) (1.6 H), 7.26 (0.7 H d, ^4J 2.1, H*3 trans*) 7.87 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 8.00 (d, ^3J 9.0, H_m *cis*) y 8.02 (d, ^3J 9.0, H_m *trans*) (2 H), 8.23 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIb-*2* (210): ν_{max}/cm^{-1}: 2985d, 2935d ν(C–H), 1691mf ν(COO)$_{as}$, 1594mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1477d ν(N=N), 1421m ν(COO)$_s$, 1286mf, 1113f ν(C–O)$_{carb}$, 1232f, 1052d ν(C–O)$_{éter}$, 861m δ(C–H)$_{Ar.}$ δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 1.32 (0.9 H, t, ^3J 6.5, CH_3 *cis*), 1.43 (2.1 H, t, ^3J 6.5, CH_3 *trans*), 4.02 (0.6 H, c, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.24 (1.4 H, c, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.43 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.68 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 7.00 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*), 7.05 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*) y 7.06 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*) (1.6 H), 7.24 (0.7 H d, ^4J 2.1, H*3 trans*) 7.86 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 8.00 (d, ^3J 9.0, H_m *cis*) y 8.01 (d, ^3J 9.0, H_m *trans*) (2 H), 8.24 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIb-*4* (211): ν_{max}/cm^{-1}: 2936d, 2869d ν(C–H), 1685mf ν(COO)$_{as}$, 1590mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1487d ν(N=N), 1421m ν(COO)$_s$, 1280mf, 1131f ν(C–O)$_{carb}$, 1235f, 1066d ν(C–O)$_{éter}$, 864m δ(C–H)$_{Ar.}$ δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 0.93 (t, ^3J 6.5, CH_3 *cis*) y 0.99 (t, ^3J 6.5, CH_3 *trans*) (3 H), 1.43 (m, ^3J 6.5, CH_2 *cis*) y 1.53 (m, ^3J 6.5, CH_2 *trans*) (2 H), 1.71 (q, ^3J 6.5, CH_2 *cis*) y 1.83 (q, ^3J 6.5, CH_2 *trans*) (2 H), 3.98 (0.6 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.18 (1.4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.43 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.69 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 7.02 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*), 7.05 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*) y 7.06 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*) (1.6 H), 7.25 (0.7 H d, ^4J 2.1, H*3 trans*) 7.87 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 7.99 (d, ^3J 9.0, H_m *cis*) y 8.02 (d, ^3J 9.0, H_m *trans*) (2 H), 8.23 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIb-*6* (212): ν_{max}/cm^{-1}: 2932m, 2853m ν(C–H), 1685mf ν(COO)$_{as}$, 1590mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1488d ν(N=N), 1423m ν(COO)$_s$, 1280mf, 1131f ν(C–O)$_{carb}$, 1235f, 1048d ν(C–O)$_{éter}$, 865m δ(C–H)$_{Ar.}$ δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 0.87 (t, ^3J 6.5, CH_3 *cis*) y 0.92 (t, ^3J 6.5, CH_3 *trans*) (3 H), 1.25 – 1.83 (8 H, m, CH_2 *cis* y *trans*), 3.98 (0.6 H, t, ^3J 6.5,

OCH_2 *cis*), 4.15 (1.4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.42 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.71 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 7.00 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*), 7.10 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*) y 7.08 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*) (1.6 H), 7.23 (0.7 H d, ^4J 2.1, H*3 trans*) 7.90 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 7.99 (d, ^3J 9.0, H_m *cis*) y 8.01 (d, ^3J 9.0, H_m *trans*) (2 H), 8.23 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIb-*8* (213): ν_{max}/cm^{-1}: 2931m, 2852m ν(C–H), 1687mf $\nu(COO)_{as}$, 1590mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1488d ν(N=N), 1423m $\nu(COO)_s$, 1282mf, 1132f $\nu(C–O)_{carb}$, 1236f, 1044d $\nu(C–O)_{éter}$, 865m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 0.89 (3 H, m, ^3J 6.5, CH_3 *cis* y *trans*), 1.30 – 1.51 (6 H, m, CH_2 *cis* y *trans*), 1.73 (q, ^3J 6.5, CH_2 *cis*) y 1.83 (q, ^3J 6.5, CH_2 *trans*) (2 H), 3.97 (0.6 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.18 (1.4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.43 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.69 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 6.97 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*), 7.04 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*) y 7.07 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*) (1.6 H), 7.25 (0.7 H d, ^4J 2.1, H*3 trans*) 7.86 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 7.99 (d, ^3J 9.0, H_m *cis*) y 8.02 (d, ^3J 9.0, H_m *trans*) (2 H), 8.24 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIb-*10* (214): ν_{max}/cm^{-1}: 2924f, 2851f ν(C–H), 1686mf $\nu(COO)_{as}$, 1598mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1488d ν(N=N), 1423m $\nu(COO)_s$, 1281mf, 1132f $\nu(C–O)_{carb}$, 1237f, 1046d $\nu(C–O)_{éter}$, 865m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 0.92 – 1.00 (3 H, m, ^3J 6.5, CH_3 *cis* y *trans*), 1.24 – 1.35 (14 H, a, CH_2 *cis* y *trans*), 1.71 – 1,83 (2 H, m, CH_2 *cis* y *trans*), 3.98 (0.6 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.17 (1.4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.43 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.69 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 7.02 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*), 7.05 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*) y 7.06 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*) (1.6 H), 7.25 (0.7 H d, ^4J 2.1, H*3 trans*) 7.87 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 7.99 (d, ^3J 9.0, H_m *cis*) y 8.02 (d, ^3J 9.0, H_m *trans*) (2 H), 8.23 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIb-*12* (215): ν_{max}/cm^{-1}: 2923mf, 2850mf ν(C–H), 1687mf $\nu(COO)_{as}$, 1590mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1488d ν(N=N), 1423m $\nu(COO)_s$, 1281mf, 1131f $\nu(C–O)_{carb}$, 1236f, 1431d $\nu(C–O)_{éter}$, 865m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, m, CH_3 *cis* y *trans*), 1.29 – 1.52 (18 H, m, CH_2 *cis* y *trans*), 1.73 (q, ^3J 6.5, CH_2 *cis*) y 1.85 (q, ^3J 6.5, CH_2 *trans*) (2 H), 3.98 (0.6 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.18 (1.4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.43 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.68 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 7.01 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*), 7.05 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*) y 7.07 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*) (1.6 H), 7.26 (0.7 H d, ^4J 2.1, H*3 trans*) 7.87 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 8.00 (d, ^3J 9.0, H_m *cis*) y 8.02 (d, ^3J 9.0, H_m *trans*) (2 H), 8.24 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIb-*14* (216): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2850mf ν(C–H), 1687mf $\nu(COO)_{as}$, 1602mf $\nu(C=C)_{Ar}$, 1488d ν(N=N), 1422m $\nu(COO)_s$, 1281mf, 1131f $\nu(C–O)_{carb}$, 1236f, 1043d $\nu(C–O)_{éter}$, 865m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3 Me_4Si)/ppm: 0.87 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3 *cis* y *trans*), 1.28 – 1.51 (22 H, a, CH_2 *cis* y *trans*), 1.83 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2 *cis* y *trans*), 3.97

(0.6 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.18 (1.4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.42 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.68 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 6.98 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*), 7.04 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*) y 7.06 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*) (1.6 H), 7.24 (0.7 H d, ^4J 2.1, H*3 trans*) 7.86 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 7.99 (d, ^3J 9.0, H_m *cis*) y 8.02 (d, ^3J 9.0, H_m *trans*) (2 H), 8.23 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIb-*16* (217): ν_{max}/cm^{-1}: 2921mf, 2850mf ν(C–H), 1687mf $\nu(COO)_{as}$, 1590mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1488d ν(N=N), 1422m $\nu(COO)_s$, 1281mf, 1132f $\nu(C–O)_{carb}$, 1236f, 1046d $\nu(C–O)_{éter}$, 866m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 0.87 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3 *cis* y *trans*), 1.27 – 1.50 (26 H, a, CH_2 *cis* y *trans*), 1.83 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2 *cis* y *trans*), 3.98 (0.6 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.18 (1.4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.43 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.69 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 6.98 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*), 7.04 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*) y 7.06 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*) (1.6 H), 7.24 (0.7 H d, ^4J 2.1, H*3 trans*) 7.85 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 8.00 (d, ^3J 9.0, H_m *cis*) y 8.02 (d, ^3J 9.0, H_m *trans*) (2 H), 8.23 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIb-*18* (218): ν_{max}/cm^{-1}: 2920mf, 2850mf ν(C–H), 1688mf $\nu(COO)_{as}$, 1590mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1488d ν(N=N), 1423m $\nu(COO)_s$, 1281mf, 1132f $\nu(C–O)_{carb}$, 1237f, 1046d $\nu(C–O)_{éter}$, 865m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, ^3J 6.5, CH_3 *cis* y *trans*), 1.26 – 1.51 (30 H, a, CH_2 *cis* y *trans*), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2 *cis* y *trans*), 3.97 (0.6 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.18 (1.4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.43 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.68 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 6.98 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*), 7.05 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*) y 7.07 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*) (1.6 H), 7.24 (0.7 H d, ^4J 2.1, H*3 trans*) 7.86 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 7.99 (d, ^3J 9.0, H_m *cis*) y 8.02 (d, ^3J 9.0, H_m *trans*) (2 H), 8.24 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

Caracterización espectroscópica de los compuestos IIIc-*n*, ácido 4-(2'-metil-4'-alquiloxifenilazo)benzoico (219 – 228)

IIIc-*1* (219): ν_{max}/cm^{-1}: 2941d, 2840d ν(C–H), 1677mf $\nu(COO)_{as}$, 1600mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1488d ν(N=N), 1421m $\nu(COO)_s$, 1282mf, 1108f $\nu(C–O)_{carb}$, 1241f, 1044d $\nu(C–O)_{éter}$, 848m $\delta(C–H)_{Ar}$. δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 2.40 (0.9 H, s, CH_3 *cis*), 2.75 (2.1 H, s, CH_3 *trans*), 3.73 (0.9 H, s, OCH_3 *cis*), 3.91 (2.1 H, s, OCH_3 *trans*), 6.17 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.46 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 6.86 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*), 6.90 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*), 6.96 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*) y 7.00 (d, ^4J 2.1, H*3 trans*) (2.3 H), 7.77 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 7.97 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m *trans* y *cis*), 8.21 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIc-*2* (220): ν_{max}/cm^{-1}: 2987d, 2933d ν(C–H), 1682mf $\nu(COO)_{as}$, 1597mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$, 1484d ν(N=N), 1419m $\nu(COO)_s$, 1282mf, 1106f $\nu(C–O)_{carb}$, 1235f, 1024d $\nu(C–O)_{éter}$,

848m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 1.30 (0.9 H, t, ^3J 6.5, CH_3 *cis*), 1.41 (2.1 H, t, ^3J 6.5, CH_3 *trans*), 2.40 (0.9 H, s, CH_3 *cis*), 2.74 (2.1 H, s, CH_3 *trans*), 3.97 (0.6 H, c, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.17 (1.4 H, c, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.14 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.45 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 6.84 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*), 6.88 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*), 6.96 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*) y 6.98 (d, ^4J 2.1, H*3 trans*) (2.3 H), 7.77 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 7.97 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m *trans* y *cis*), 8.21 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIc-*4* (221): ν_{max}/cm^{-1}: 2938d, 2872d ν(C–H), 1680mf ν(COO)$_{as}$, 1597mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1488d ν(N=N), 1423m ν(COO)$_s$, 1282mf, 1107f ν(C–O)$_{carb}$, 1242f, 1030d ν(C–O)$_{éter}$, 857m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 0.93 (t, ^3J 6.5, CH_3 *cis*) y 0.99 (t, ^3J 6.5, CH_3 *trans*) (3 H), 1.43 (m, ^3J 6.5, CH_2 *cis*) y 1.53 (m, ^3J 6.5, CH_2 *trans*) (2 H), 1.69 (q, ^3J 6.5, CH_2 *cis*) y 1.82 (q, ^3J 6.5, CH_2 *trans*) (2 H), 2.41 (0.9 H, s, CH_3 *cis*), 2.75 (2.1 H, s, CH_3 *trans*), 3.93 (0.6 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.12 (1.4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.16 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.47 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 6.86 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*), 6.90 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*), 6.97 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*) y 7.00 (d, ^4J 2.1, H*3 trans*) (2.3 H), 7.78 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 7.97 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m *trans* y *cis*), 8.23 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIc-*6* (222): ν_{max}/cm^{-1}: 2933m, 2857m ν(C–H), 1682mf ν(COO)$_{as}$, 1600mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1494d ν(N=N), 1419m ν(COO)$_s$, 1282mf, 1105f ν(C–O)$_{carb}$, 1243f, 1028d ν(C–O)$_{éter}$, 867m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 0.92 (3 H, m, ^3J 6.5, CH_3 *cis* y *trans*), 1.35 – 1.48 (6 H, m, CH_2 *cis* y *trans*), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.5, CH_2 *cis* y *trans*), 2.41 (0.9 H, s, CH_3 *cis*), 2.75 (2.1 H, s, CH_3 *trans*), 3.90 (0.6 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.10 (1.4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.16 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.46 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 6.86 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*), 6.90 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*), 6.97 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*) y 6.99 (d, ^4J 2.1, H*3 trans*) (2.3 H), 7.78 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 7.97 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m *trans* y *cis*), 8.22 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIc-*8* (223): ν_{max}/cm^{-1}: 2937m, 2853m ν(C–H), 1679mf ν(COO)$_{as}$, 1598mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1495d ν(N=N), 1420m ν(COO)$_s$, 1281mf, 1107f ν(C–O)$_{carb}$, 1244f, 1024d ν(C–O)$_{éter}$, 854m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 0.90 (3 H, m, ^3J 6.5, CH_3 *cis* y *trans*), 1.30 – 1.52 (10 H, m, CH_2 *cis* y *trans*), 1.72 (q, ^3J 6.5, CH_2 *cis*) y 1.82 (q, ^3J 6.5, CH_2 *trans*) (2 H), 2.41 (0.9 H, s, CH_3 *cis*), 2.75 (2.1 H, s, CH_3 *trans*), 3.93 (0.6 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.12 (1.4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.15 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.46 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 6.86 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*), 6.90 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*), 6.97 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*) y 7.01 (d, ^4J 2.1, H*3 trans*) (2.3 H), 7.78 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 7.97 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m *trans* y *cis*), 8.22 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIc-*10* (224): ν_{max}/cm^{-1}: 2920f, 2850f ν(C–H), 1687mf ν(COO)$_{as}$, 1602mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1494d ν(N=N), 1419m ν(COO)$_s$, 1280mf, 1106f ν(C–O)$_{carb}$, 1243f, 1025d ν(C–O)$_{éter}$,

842m δ(C–H)$_{Ar.}$ δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 0.89 (3 H, m, ^3J 6.5, CH_3 *cis* y *trans*), 1.28 – 1.48 (14 H, m, CH_2 *cis* y *trans*), 1.72 (q, ^3J 6.5, CH_2 *cis*) y 1.82 (q, ^3J 6.5, CH_2 *trans*) (2 H), 2.41 (0.9 H, s, CH_3 *cis*), 2.75 (2.1 H, s, CH_3 *trans*), 3.93 (0.6 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.12 (1.4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.16 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.46 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 6.87 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*), 6.90 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*), 6.97 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*) y 7.01 (d, ^4J 2.1, H*3 trans*) (2.3 H), 7.78 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 7.97 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m *trans* y *cis*), 8.23 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIc-*12* (225): ν_{max}/cm^{-1}: 2917mf, 2850mf ν(C–H), 1676mf ν(COO)$_{as}$, 1599mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1489d ν(N=N), 1420m ν(COO)$_s$, 1281mf, 1100f ν(C–O)$_{carb}$, 1243f, 1024d ν(C–O)$_{éter}$, 865m δ(C–H)$_{Ar.}$ δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 0.87 (3 H, m, ^3J 6.5, CH_3 *cis* y *trans*), 1.29 – 1.49 (18 H, m, CH_2 *cis* y *trans*), 1.69 (q, ^3J 6.5, CH_2 *cis*) y 1.84 (q, ^3J 6.5, CH_2 *trans*) (2 H), 2.40 (0.9 H, s, CH_3 *cis*), 2.75 (2.1 H, s, CH_3 *trans*), 3.92 (0.6 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.12 (1.4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.15 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.46 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 6.85 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*), 6.89 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*), 6.96 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*) y 6.98 (d, ^4J 2.1, H*3 trans*) (2.3 H), 7.78 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 7.96 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m *trans* y *cis*), 8.21 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIc-*14* (226): ν_{max}/cm^{-1}: 2922mf, 2850mf ν(C–H), 1687mf ν(COO)$_{as}$, 1604mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1493d ν(N=N), 1421m ν(COO)$_s$, 1288mf, 1109f ν(C–O)$_{carb}$, 1241f, 1044d ν(C–O)$_{éter}$, 849m δ(C–H)$_{Ar.}$ δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 0.87 (3 H, m, ^3J 6.5, CH_3 *cis* y *trans*), 1.27 – 1.51 (22 H, m, CH_2 *cis* y *trans*), 1.70 (q, ^3J 6.5, CH_2 *cis*) y 1.83 (q, ^3J 6.5, CH_2 *trans*) (2 H), 2.40 (0.9 H, s, CH_3 *cis*), 2.74 (2.1 H, s, CH_3 *trans*), 3.92 (0.6 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.12 (1.4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.15 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.46 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 6.86 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*), 6.89 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*), 6.96 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*) y 6.98 (d, ^4J 2.1, H*3 trans*) (2.3 H), 7.77 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 7.97 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m *trans* y *cis*), 8.21 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIc-*16* (227): ν_{max}/cm^{-1}: 2919mf, 2856mf ν(C–H), 1690mf ν(COO)$_{as}$, 1607mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1492d ν(N=N), 1419m ν(COO)$_s$, 1281mf, 1107f ν(C–O)$_{carb}$, 1244f, 1024d ν(C–O)$_{éter}$, 871m δ(C–H)$_{Ar.}$ δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 0.87 (3 H, m, ^3J 6.5, CH_3 *cis* y *trans*), 1.26 – 1.48 (26 H, m, CH_2 *cis* y *trans*), 1.72 (q, ^3J 6.5, CH_2 *cis*) y 1.82 (q, ^3J 6.5, CH_2 *trans*) (2 H), 2.40 (0.9 H, s, CH_3 *cis*), 2.74 (2.1 H, s, CH_3 *trans*), 3.92 (0.6 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.12 (1.4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.16 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.47 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 6.86 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*), 6.89 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*), 6.96 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*) y 6.98 (d, ^4J 2.1, H*3 trans*) (2.3 H), 7.77 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 7.97 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m *trans* y *cis*), 8.22 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

IIIc-*18* (228): ν_{max}/cm^{-1}: 2917mf, 2850mf ν(C–H), 1676mf ν(COO)$_{as}$, 1599mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1489d ν(N=N), 1490m ν(COO)$_s$, 1281mf, 1100f ν(C–O)$_{carb}$, 1243f, 1024d ν(C–O)$_{éter}$,

865m δ(C–H)$_{Ar}$. δ_H (300 MHz; CD_3COCD_3; Me_4Si)/ppm: 0.87 (3 H, m, ^3J 6.5, CH_3 *cis* y *trans*), 1.28 – 1.49 (30 H, m, CH_2 *cis* y *trans*), 1.72 (q, ^3J 6.5, CH_2 *cis*) y 1.82 (q, ^3J 6.5, CH_2 *trans*) (2 H), 2.40 (0.9 H, s, CH_3 *cis*), 2.75 (2.1 H, s, CH_3 *trans*), 3.92 (0.6 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *cis*), 4.12 (1.4 H, t, ^3J 6.5, OCH_2 *trans*), 6.15 (0.3 H, d, ^3J 9.0, H*6 cis*), 6.46 (0.3 H, dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 cis*), 6.86 (d, ^4J 2.1, H*3 cis*), 6.89 (dd, ^3J 9.0, ^4J 2.1, H*5 trans*), 6.96 (d, ^3J 9.0, H_o *cis*) y 6.98 (d, ^4J 2.1, H*3 trans*) (2.3 H), 7.77 (0.7 H, d, ^3J 9.0, H*6 trans*), 7.97 (2 H, d, ^3J 9.0, H_m *trans* y *cis*), 8.22 (1.4 H, d ^3J 9.0, H_o *trans*).

9.2.10 Preparación de los compuestos de tipo $Hpz^{R(n)}$, 3-(4'-alquiloxifenil)pirazol

Los compuestos de tipo 3-(4'-alquiloxifenil)pirazol, $Hpz^{R(n)}$ (n = 1, 8, 10, 12, 14, 16, 18) se han sintetizado como precursores de los correspondientes compuestos iónicos portadores del catión 3-(4'-alquiloxifenil)pirazolio. Para su síntesis se han adaptado los métodos descritos previamente en el propio grupo de investigación.[14] Todos los productos fueron caracterizados satisfactoriamente de acuerdo con los resultados previos antes de ser utilizados en las síntesis necesarias para obtener las sales de pirazolio. Su preparación consta de tres etapas, como se describe a continuación.

Primera etapa: Síntesis de Williamson de los precursores de tipo 4-alquiloxiacetofenona. La síntesis de los precursores de tipo acetofenona portadores de grupos alquiloxi de cadenas alifáticas extensas se describe en el apartado 9.2.1. El compuesto 4-metoxiacetofenona requerido para la síntesis del pirazol portador del grupo metoxi terminal es comercial.

Segunda etapa: Condensación de Claisen para la obtención de los precursores de tipo 1-alquiloxifenilpropano-1,3-dionato de sodio: Sobre una dispersión de 30 mmol de hidruro sódico (suspensión en aceite mineral al 60 %) en 15 mL de tolueno se añadieron 10 mmol de la correspondiente 4-alquiloxiacetofenona disuelta en 40 mL de tolueno y a continuación 20 mmol de formiato de etilo. La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa durante 15 minutos a temperatura ambiente, tiempo tras el cual, el sólido viscoso formado se filtró y lavó con diclorometano y hexano para dar lugar a un sólido amarillo pulverulento correspondiente a la sal sódica de la β-dicetona requerida con un rendimiento de en torno al 90 %.

Tercera etapa: Condensación del β-dicetonato de sodio con hidrazina. Sobre una disolución de 8 mmol del producto obtenido en la etapa anterior en 150 mL de metanol a temperatura ambiente se adicionó gota a gota una disolución de 20 mmol de hidrazina clorhidrato en 50 mL de agua destilada. Transcurrida la adición, la mezcla se calentó y se mantuvo a reflujo durante 24 horas. Tras este tiempo el producto se

extrajo con diclorometano (2 × 50 mL) y se lavó con agua destilada (3 × 50 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro y se concentró hasta que quedó un residuo aceitoso a partir del cual se precipitó un producto incoloro por adición de hexano a -18 ºC. El sólido obtenido se filtró y lavó con hexano para dar lugar al pirazol requerido, con rendimientos de aproximadamente 50 – 60 %.

9.2.11 Preparación y caracterización de las sales de tipo $[H_2pz^{R(n)}][Cl]$ y $[H_2pz^{R(n)}][BF_4]$ (229 – 241)

Sobre una disolución de 3 mmol del correspondiente pirazol en 50 mL de diclorometano, se añadió gota a gota la cantidad necesaria de ácido clorhídrico (37 %) o ácido tetrafluorobórico dietileterato, según el contraión requerido, hasta que se observó la formación de un precipitado. La mezcla se mantuvo en agitación durante 3 horas a temperatura ambiente y a continuación se enfrió a -18 ºC. El sólido formado fue filtrado, lavado con agua destilada y recristalizado en una mezcla de diclorometano y hexano, para obtener finalmente las correspondientes sales de pirazolio como sólidos incoloros en el caso de presentar el anión Cl^- o amarillos si contienen BF_4^-.

En la tabla 9.11 se recopilan los rendimientos y datos analíticos de todas las sales. Las bandas de absorción más significativas de los espectros IR así como la asignación de las señales de los espectros RMN se listan a continuación.

Tabla 9.11 Datos analíticos de los compuestos **$[H_2pz^{R(n)}][Cl]$ (Cl-*n*)** y **$[H_2pz^{R(n)}][BF_4]$ (BF_4-*n*)**

Compuesto		Fórmula molecular	Peso molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calculado % C	% H	% N	Análisis experimental % C	% H	% N
Cl-*1*	**229**	$C_{10}H_{11}N_2OCl$	210.7	42	57.0	5.3	13.3	56.6	5.2	13.3
Cl-*8*	**230**	$C_{17}H_{25}N_2OCl$	308.9	80	66.1	8.2	9.1	65.8	7.8	9.1
Cl-*10*	**231**	$C_{19}H_{29}N_2OCl$	336.9	86	67.7	8.7	8.3	67.9	8.4	8.4
Cl-*12*	**232**	$C_{21}H_{33}N_2OCl$	365.0	87	69.1	9.1	7.7	68.9	8.9	7.9
Cl-*14*	**233**	$C_{23}H_{37}N_2OCl$	393.0	76	70.3	9.4	7.1	69.9	9.1	7.2
Cl-*16*	**234**	$C_{25}H_{41}N_2OCl$	421.1	82	71.3	9.8	6.6	71.2	9.5	6.6
Cl-*18*	**235**	$C_{27}H_{45}N_2OCl$	449.1	83	72.2	10.1	6.2	71.8	9.8	6.2
BF_4-*8*	**236**	$C_{17}H_{25}N_2OBF_4$	360.2	69	56.7	7.0	7.8	57.0	6.9	7.8
BF_4-*10*	**237**	$C_{19}H_{29}N_2OBF_4$	388.3	73	58.8	7.5	7.2	58.3	7.3	7.1
BF_4-*12*	**238**	$C_{21}H_{33}N_2OBF_4$	416.3	79	60.6	8.0	6.7	60.3	7.7	6.5
BF_4-*14*	**239**	$C_{23}H_{37}N_2OBF_4$	444.4	72	62.2	8.4	6.3	61.9	8.1	6.2
BF_4-*16*	**240**	$C_{25}H_{41}N_2OBF_4$	472.4	75	63.6	8.7	5.9	63.3	8.4	5.7
BF_4-*18*	**241**	$C_{27}H_{45}N_2OBF_4$	500.5	70	64.8	9.1	5.6	65.2	8.8	5.6

Caracterización espectroscópica de las sales [$H_2pz^{R(n)}$][Cl], cloruro de 3-(4'-alquiloxifenil)pirazolio, Cl-*n* (229 – 235)

[$H_2pz^{R(1)}$][Cl], Cl-*1* (229): ν_{max}/cm^{-1}: 3152d, 3083m ν(N–H), 2926d, 2855d ν(C–H), 1610mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=N), 833f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 3.87 (3 H, s, CH_3), 6.72 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.05 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.91 (1 H, d, ^4J 2.8, H5), 7.96 (2 H, d, ^3J 8.9, H_o).

[$H_2pz^{R(8)}$][Cl], Cl-*8* (230): ν_{max}/cm^{-1}: 3144d, 3080m ν(N–H), 2924mf, 2854mf ν(C–H), 1615mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=N), 832f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.89 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.30 – 1.49 (10 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.01 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.71 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.02 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.90 (1 H, d, ^4J 2.8, H5), 7.93 (2 H, d, ^3J 8.9, H_o).

[$H_2pz^{R(10)}$][Cl], Cl-*10* (231): ν_{max}/cm^{-1}: 3144d, 3083m ν(N–H), 2925mf, 2854mf ν(C–H), 1615mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=N), 832f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.27 – 1.49 (14 H, m, CH_2), 1.80 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.00 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.71 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.02 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.91 (1 H, d, ^4J 2.8, H5), 7.93 (2 H, d, ^3J 8.9, H_o).

[$H_2pz^{R(12)}$][Cl], Cl-*12* (232): ν_{max}/cm^{-1}: 3144d, 3083m ν(N–H), 2922mf, 2853mf ν(C–H), 1615mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=N), 831f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.27 – 1.48 (18 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.01 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.71 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.02 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.90 (1 H, d, ^4J 2.8, H5), 7.93 (2 H, d, ^3J 8.9, H_o).

[$H_2pz^{R(14)}$][Cl], Cl-*14* (233): ν_{max}/cm^{-1}: 3145d, 3082m ν(N–H), 2922mf, 2853mf ν(C–H), 1615mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=N), 831f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.48 (22 H, m, CH_2), 1.80 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.01 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.71 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.02 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.90 (1 H, d, ^4J 2.8, H5), 7.93 (2 H, d, ^3J 8.9, H_o).

[$H_2pz^{R(16)}$][Cl], Cl-*16* (234): ν_{max}/cm^{-1}: 3145d, 3082m ν(N–H), 2921mf, 2851mf ν(C–H), 1615mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=N), 831f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.47 (26 H, m, CH_2), 1.80 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.01 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.71 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.02 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.90 (1 H, d, ^4J 2.8, H5), 7.93 (2 H, d, ^3J 8.9, H_o).

[$H_2pz^{R(18)}$][Cl], Cl-*18* (235): ν_{max}/cm^{-1}: 3145d, 3083m ν(N–H), 2921mf, 2851mf ν(C–H), 1616mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=N), 831f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.46 (30 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.02 (2 H, t,

^3J 6.7, OCH_2), 6.71 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.02 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.90 (1 H, d, ^4J 2.8, H5), 7.93 (2 H, d, ^3J 8.9, H_o).

Caracterización espectroscópica de las sales [$H_2pz^{R(n)}$][BF_4], tetrafluoroborato de 3-(4'-alquiloxifenil)pirazolio, BF_4-*n* (236 – 241)

[$H_2pz^{R(8)}$][BF_4], BF_4-*8* (236): ν_{max}/cm^{-1}: 3385d, 3241d ν(N–H), 2923mf, 2852mf ν(C–H), 1615mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1083mf ν(B-F), 840f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.89 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.30 – 1.49 (10 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.02 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.81 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.02 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.67 (2 H, d, ^3J 8.9, H_o), 8.14 (1 H, d, ^4J 2.8, H5), 12.83 (a, NH), 13.27 (a, NH). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -148.8 (BF_4^-).

[$H_2pz^{R(10)}$][BF_4], BF_4-*10* (237): ν_{max}/cm^{-1}: 3371d, 3242d ν(N–H), 2925mf, 2850mf ν(C–H), 1615mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1083mf ν(B-F), 842f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.29 – 1.48 (14 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.01 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.81 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.02 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.67 (2 H, d, ^3J 8.9, H_o), 8.12 (1 H, d, ^4J 2.8, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -148.8 (BF_4^-).

[$H_2pz^{R(12)}$][BF_4], BF_4-*12* (238): ν_{max}/cm^{-1}: 3375d, 3236d ν(N–H), 2921mf, 2850mf ν(C–H), 1616mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1083mf ν(B-F), 840f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.27 – 1.47 (18 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.02 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.81 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.02 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.67 (2 H, d, ^3J 8.9, H_o), 8.10 (1 H, d, ^4J 2.8, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -149.0 (BF_4^-).

[$H_2pz^{R(14)}$][BF_4], BF_4-*14* (239): ν_{max}/cm^{-1}: 3388d, 3250d ν(N–H), 2920mf, 2850mf ν(C–H), 1616mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1087mf ν(B-F), 840f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.27 – 1.47 (22 H, m, CH_2), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.02 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.81 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.03 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.67 (2 H, d, ^3J 8.9, H_o), 8.07 (1 H, d, ^4J 2.8, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -148.9 (BF_4^-).

[$H_2pz^{R(16)}$][BF_4], BF_4-*16* (240): ν_{max}/cm^{-1}: 3385d, 3250d ν(N–H), 2920mf, 2850mf ν(C–H), 1617mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1083mf ν(B-F), 840f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.47 (26 H, m, CH_2), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.82 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.03 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.67 (2 H, d, ^3J 8.9, H_o), 8.08 (1 H, d, ^4J 2.8, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -149.0 (BF_4^-).

[$H_2pz^{R(18)}$][BF_4], BF_4-*18* (241): ν_{max}/cm^{-1}: 3383d, 3249d ν(N–H), 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1619mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=N), 1084mf ν(B-F), 840f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.46 (30 H, m, CH_2), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.02 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.82 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.03 (2 H, d, ^3J 8.9, H_m), 7.67 (2 H, d, ^3J 8.9, H_o), 8.03 (1 H, d, ^4J 2.8, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -149.0 (BF_4^-).

9.2.12 Preparación y caracterización de las sales de tipo [$H_2pz^{R(n)}$][ReO_4], [$H_2pz^{R(n)}$][SbF_6], [$H_2pz^{R(n)}$][CF_3SO_3] y [$H_2pz^{R(n)}$][PTS] (242 – 268)

A una disolución del 0.5 mmol del correspondiente cloruro de pirazolio, [$H_2pz^{R(n)}$][Cl], en 40 mL de diclorometano, se adicionó, bajo corriente de nitrógeno, una disolución de 0.5 mmol de la sal de plata necesaria en función del contraión requerido, AgA (A = ReO_4^-, SbF_6^-, OTf, PTS) en una mezcla de 8 mL de diclorometano y 2 mL de acetonitrilo. La mezcla se mantuvo 24 horas en agitación a temperatura ambiente en ausencia de luz y a continuación se filtró a través de Celite. El filtrado fue concentrado hasta la aparición de un precipitado, el cual fue filtrado y recristalizado en una mezcla de diclorometano y hexano, para dar lugar, en todos los casos a sólidos incoloros.

La tabla 9.12 recopila los rendimientos y los datos analíticos de todos los compuestos, y se listan a continuación las principales absorciones y las señales RMN de las sales obtenidas.

Tabla 9.12 (a) Datos analíticos de **[$H_2pz^{R(n)}$][ReO_4] (ReO_4-*n*)** y **[$H_2pz^{R(n)}$][SbF_6] (SbF_6-*n*)**.

Compuesto		Fórmula molecular	P. molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calculado % C	% H	% N	Análisis experimental % C	% H	% N
ReO_4-*1*	**242**	$C_{10}H_{11}N_2O_5Re$	425.4	45	28.2	2.6	6.6	27.9	2.5	6.4
ReO_4-*8*	**243**	$C_{17}H_{25}N_2O_5Re$	523.6	75	39.0	4.8	5.4	38.7	4.8	5.4
ReO_4-*10*	**244**	$C_{19}H_{29}N_2O_5Re$	551.7	77	41.4	5.3	5.1	41.4	5.3	5.3
ReO_4-*12*	**245**	$C_{21}H_{33}N_2O_5Re$	579.7	76	43.5	5.7	4.8	43.0	5.5	4.8
ReO_4-*14*	**246**	$C_{23}H_{37}N_2O_5Re$	607.8	70	45.5	6.1	4.6	45.9	6.1	4.8
ReO_4-*16*	**247**	$C_{25}H_{41}N_2O_5Re$	635.8	62	47.2	6.5	4.4	47.3	6.5	4.4
ReO_4-*18*	**248**	$C_{27}H_{45}N_2O_5Re$	663.9	65	48.8	6.8	4.2	48.8	6.7	4.0
SbF_6-*8*	**249**	$C_{17}H_{25}N_2OSbF_6$	509.1	49	40.1	5.0	5.5	40.5	4.9	5.6
SbF_6-*10*	**250**	$C_{19}H_{29}N_2OSbF_6$	537.2	62	42.5	5.4	5.2	42.7	5.3	5.3
SbF_6-*12*	**251**	$C_{21}H_{33}N_2OSbF_6$	656.3	59	44.6	5.9	5.0	44.2	5.6	4.9
SbF_6-*14*	**252**	$C_{23}H_{37}N_2OSbF_6$	593.3	62	46.6	6.2	4.7	46.5	5.9	4.7
SbF_6-*16*	**253**	$C_{25}H_{41}N_2OSbF_6$	621.4	43	48.3	6.6	4.5	47.9	6.6	4.5
SbF_6-*18*	**254**	$C_{27}H_{45}N_2OSbF_6$	649.4	55	49.9	7.0	4.3	50.0	6.7	4.4

Tabla 9.12 (b) Datos analíticos de **[$H_2pz^{R(n)}$][CF_3SO_3] (CF_3SO_3-*n*)** y **[$H_2pz^{R(n)}$][PTS] (PTS-*n*)**.

Compuesto		Fórmula molecular	P. molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calculado % C	% H	% N	% S	Análisis experimental % C	% H	% N	% S
OTf-*1*	**255**	$C_{11}H_{11}N_2SO_4F_3$	324.3	67	40.7	3.4	8.6	9.9	41.1	3.5	8.7	9.7
OTf-*8*	**256**	$C_{18}H_{25}N_2SO_4F_3$	422.5	75	51.2	6.0	6.6	7.6	50.9	5.8	6.6	7.6
OTf-*10*	**257**	$C_{20}H_{29}N_2SO_4F_3$	450.5	77	53.3	6.5	6.2	7.1	53.1	6.3	6.2	7.1
OTf-*12*	**258**	$C_{22}H_{33}N_2SO_4F_3$	478.6	81	55.2	6.9	5.8	6.7	54.8	6.6	5.8	6.5
OTf-*14*	**259**	$C_{24}H_{37}N_2SO_4F_3$	506.6	80	56.9	7.4	5.5	6.3	57.2	7.4	5.7	6.6
OTf-*16*	**260**	$C_{26}H_{41}N_2SO_4F_3$	534.7	72	58.4	7.7	5.3	6.0	58.4	7.5	5.2	5.9
OTf-*18*	**261**	$C_{28}H_{45}N_2SO_4F_3$	562.7	69	59.8	8.1	5.0	5.7	60.2	7.8	5.0	5.3
PTS-*1*	**262**	$C_{17}H_{18}N_2SO_4$	346.4	68	58.9	5.2	8.1	9.3	58.7	5.2	8.0	9.2
PTS-*8*	**263**	$C_{24}H_{32}N_2SO_4$	444.6	85	64.8	7.2	6.3	7.2	64.7	7.1	6.3	7.1
PTS-*10*	**264**	$C_{26}H_{36}N_2SO_4$	472.6	83	66.1	7.7	5.9	6.8	66.3	7.5	5.9	6.8
PTS-*12*	**265**	$C_{28}H_{40}N_2SO_4$	500.7	86	67.2	8.0	5.6	6.4	67.2	7.7	5.6	6.4
PTS-*14*	**266**	$C_{30}H_{44}N_2SO_4$	528.8	78	68.2	8.4	5.3	6.1	67.9	8.2	5.4	6.1
PTS-*16*	**267**	$C_{32}H_{48}N_2SO_4$	556.8	76	69.0	8.7	5.0	5.7	68.7	8.4	5.1	5.6
PTS-*18*	**268**	$C_{34}H_{52}N_2SO_4$	584.4	79	69.9	8.8	4.9	5.3	69.8	9.0	4.8	5.5

Caracterización espectroscópica de las sales [$H_2pz^{R(n)}$][ReO_4], perrenato de 3-(4'-alquiloxifenil)pirazolio, ReO_4-*n* (242 – 248)

[$H_2pz^{R(1)}$][ReO_4], ReO_4-*1* (242): ν_{max}/cm^{-1}: 3138d, 3121d ν(N–H), 2925d, 2855d ν(C–H), 1617mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 896mf ν(Re-O), 836f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 3.87 (3 H, s, CH_3), 6.83 (1 H, d, ^4J 2.3, H4), 6.98 (2 H, d, ^3J 8.7, H_m), 7.70 (2 H, d, ^3J 8.7, H_o), 7.91 (1 H, d, ^4J 2.3, H5).

[$H_2pz^{R(8)}$][ReO_4], ReO_4-*8* (243): ν_{max}/cm^{-1}: 3144d, 3124d ν(N–H), 2922mf, 2853mf ν(C–H), 1616mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 908mf ν(Re-O), 835f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.89 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.29 – 1.49 (10 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.02 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.79 (1 H, d, ^4J 2.3, H4), 7.04 (2 H, d, ^3J 8.7, H_m), 7.72 (2 H, d, ^3J 8.7, H_o), 7.93 (1 H, d, ^4J 2.3, H5).

[$H_2pz^{R(10)}$][ReO_4], ReO_4-*10* (244): ν_{max}/cm^{-1}: 3144d, 3124d ν(N–H), 2920mf, 2852mf ν(C–H), 1617mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 906mf ν(Re-O), 834f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.28 – 1.48 (14 H, m, CH_2), 1.80 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.00 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.74 (1 H, d, ^4J 2.3, H4), 7.00 (2 H, d, ^3J 8.7, H_m), 7.70 (2 H, d, ^3J 8.7, H_o), 7.92 (1 H, d, ^4J 2.3, H5).

[$H_2pz^{R(12)}$][ReO_4], ReO_4-*12* (245): ν_{max}/cm^{-1}: 3145d, 3125d ν(N–H), 2920mf, 2851mf ν(C–H), 1617mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 904mf ν(Re-O), 834f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.27 – 1.47 (18 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.02 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.80 (1 H, d, ^4J 2.3, H4), 7.02 (2 H, d, ^3J 8.7, H_m), 7.72 (2 H, d, ^3J 8.7, H_o), 7.93 (1 H, d, ^4J 2.3, H5).

[$H_2pz^{R(14)}$][ReO_4], ReO_4-*14* (246): ν_{max}/cm^{-1}: 3146d, 3126d ν(N–H), 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1616mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 905mf ν(Re-O), 835f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.47 (22 H, m, CH_2), 1.79 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 3.99 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.84 (1 H, d, ^4J 2.3, H4), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.7, H_m), 7.68 (2 H, d, ^3J 8.7, H_o), 7.92 (1 H, d, ^4J 2.3, H5).

[$H_2pz^{R(16)}$][ReO_4], ReO_4-*16* (247): ν_{max}/cm^{-1}: 3148d, 3128d ν(N–H), 2918mf, 2851mf ν(C–H), 1618mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 906mf ν(Re-O), 835f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.46 (26 H, m, CH_2), 1.80 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 3.99 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.83 (1 H, d, ^4J 2.3, H4), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.7, H_m), 7.66 (2 H, d, ^3J 8.7, H_o), 7.92 (1 H, d, ^4J 2.3, H5).

[$H_2pz^{R(18)}$][ReO_4], ReO_4-*18* (248): ν_{max}/cm^{-1}: 3147d, 3127d ν(N–H), 2918mf, 2850mf ν(C–H), 1617mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 904mf ν(Re-O), 834f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.46 (30 H, m, CH_2), 1.80 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 3.99 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.83 (1 H, d, ^4J 2.3, H4), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.7, H_m), 7.67 (2 H, d, ^3J 8.7, H_o), 7.92 (1 H, d, ^4J 2.3, H5).

Caracterización espectroscópica de las sales [$H_2pz^{R(n)}$][ReO_4], hexafluoroantimoniato de 3-(4'-alquiloxifenil)pirazolio, SbF_6-*n* (249 – 254)

[$H_2pz^{R(8)}$][SbF_6], SbF_6-*8* (249): ν_{max}/cm^{-1}: 3336m, 3167d ν(N–H), 2923mf, 2852mf ν(C–H), 1616mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 840f δ(C–H), 665mf ν(Sb-F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.90 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.30 – 1.48 (10 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.01 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.74 (1 H, d, ^4J 2.4, H4), 7.01 (2 H, d, ^3J 8.3, H_m), 7.63 (2 H, d, ^3J 8.3, H_o), 7.87 (1 H, d, ^4J 2.4, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -99.7 (SbF_6^-).

[$H_2pz^{R(10)}$][SbF_6], SbF_6-*10* (250): ν_{max}/cm^{-1}: 3341m, 3168d ν(N–H), 2921mf, 2852mf ν(C–H), 1615mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 835f δ(C–H), 666mf ν(Sb-F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.28 – 1.49 (14 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.01 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.70 (1 H, d, ^4J 2.4, H4), 6.99 (2 H, d, ^3J 8.3, H_m), 7.63 (2 H, d, ^3J 8.3, H_o), 7.80 (1 H, d, ^4J 2.4, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -100.3 (SbF_6^-).

[$H_2pz^{R(12)}$][SbF_6], SbF_6-*12* (251): ν_{max}/cm^{-1}: 3338m, 3168d ν(N–H), 2920mf, 2850mf ν(C–H), 1614mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 835f δ(C–H), 665mf ν(Sb-F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.47 (18 H, m, CH_2), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2) 4.04 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.82 (1 H, d, ^4J 2.4, H4), 7.07 (2 H, d, ^3J 8.3, H_m), 7.64 (2 H, d, ^3J 8.3, H_o), 7.89 (1 H, d, ^4J 2.4, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -100.5 (SbF_6^-).

[$H_2pz^{R(14)}$][SbF_6], SbF_6-*14* (252): ν_{max}/cm^{-1}: 3338m, 3170d ν(N–H), 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1614mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 836f δ(C–H), 666mf ν(Sb-F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.46 (22 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.85 (1 H, d, ^4J 2.4, H4), 7.05 (2 H, d, ^3J 8.3, H_m), 7.65 (2 H, d, ^3J 8.3, H_o), 7.92 (1 H, d, ^4J 2.4, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -100.2 (SbF_6^-).

[$H_2pz^{R(16)}$][SbF_6], SbF_6-*16* (253): ν_{max}/cm^{-1}: 3340m, 3170d ν(N–H), 2919mf, 2850mf ν(C–H), 1616mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 835f δ(C–H), 653mf ν(Sb-F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.46 (26 H, m, CH_2), 1.80 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 3.99 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.80 (1 H, d, ^4J 2.4, H4), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.3, H_m), 7.65 (2 H, d, ^3J 8.3, H_o), 7.86 (1 H, d, ^4J 2.4, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -100.4 (SbF_6^-).

[$H_2pz^{R(18)}$][SbF_6], SbF_6-*18* (254): ν_{max}/cm^{-1}: 3338m, 3170d ν(N–H), 2918mf, 2849mf ν(C–H), 1616mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 836f δ(C–H), 651mf ν(Sb-F). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.45 (30 H, m, CH_2), 1.80 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 3.99 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.79 (1 H, d, ^4J 2.4, H4), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.3, H_m), 7.67 (2 H, d, ^3J 8.3, H_o), 7.87 (1 H, d, ^4J 2.4, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -100.3 (SbF_6^-).

Caracterización espectroscópica de las sales [$H_2pz^{R(n)}$][CF_3SO_3], triflato de 3-(4'-alquiloxifenil)pirazolio, OTf-*n* (255 – 261)

[$H_2pz^{R(1)}$][CF_3SO_3], OTf-*1* (255): ν_{max}/cm^{-1}: 3225m, 3145m ν(N–H), 2928d, 2855d ν(C–H), 1615mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1260mf $\nu(SO_3)_{as}$, 1026f $\nu(SO_3)_s$, 835f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 3.88 (3 H, s, CH_3), 6.78 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.04 (2 H, d, ^3J 8.8, H_m), 7.71 (2 H, d, ^3J 8.8, H_o), 8.08 (1 H, d, ^4J 2.8, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -78.8 (CF_3).

[$H_2pz^{R(8)}$][CF_3SO_3], OTf-*8*) (256): ν_{max}/cm^{-1}: 3223m, 3136m ν(N–H), 2919mf, 2853mf ν(C–H), 1618mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1257mf $\nu(SO_3)_{as}$, 1032f $\nu(SO_3)_s$, 831f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.90 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.30 – 1.49 (10 H, m, CH_2), 1.82 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.03 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.79 (1 H, d, ^4J 2.8,

H4), 7.03 (2 H, d, ^3J 8.8, H_m), 7.70 (2 H, d, ^3J 8.8, H_o), 8.11 (1 H, d, ^4J 2.8, H5), 13.67 (a, NH), 14.51 (a, NH). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -78.8 (CF_3).

[$H_2pz^{R(10)}$][CF_3SO_3], OTf-*10* (257): ν_{max}/cm^{-1}: 3221m, 3137m ν(N–H), 2922mf, 2852mf ν(C–H), 1619mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1257mf $\nu(SO_3)_{as}$, 1031f $\nu(SO_3)_s$, 840f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.29 – 1.49 (14 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.02 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.78 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.03 (2 H, d, ^3J 8.8, H_m), 7.70 (2 H, d, ^3J 8.8, H_o), 8.10 (1 H, d, ^4J 2.8, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -78.8 (CF_3).

[$H_2pz^{R(12)}$][CF_3SO_3], OTf-*12* (258): ν_{max}/cm^{-1}: 3220m, 3137m ν(N–H), 2921mf, 2852mf ν(C–H), 1618mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1257mf $\nu(SO_3)_{as}$, 1031f $\nu(SO_3)_s$, 840f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.27 – 1.49 (18 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.02 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.78 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.03 (2 H, d, ^3J 8.8, H_m), 7.70 (2 H, d, ^3J 8.8, H_o), 8.08 (1 H, d, ^4J 2.8, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -78.7 (CF_3).

[$H_2pz^{R(14)}$][CF_3SO_3], OTf-*14* (259): ν_{max}/cm^{-1}: 3222m, 3140m ν(N–H), 2920mf, 2851mf ν(C–H), 1616mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1257mf $\nu(SO_3)_{as}$, 1032f $\nu(SO_3)_s$, 840f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.27 – 1.48 (22 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.02 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.78 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.03 (2 H, d, ^3J 8.8, H_m), 7.72 (2 H, d, ^3J 8.8, H_o), 8.10 (1 H, d, ^4J 2.8, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -78.8 (CF_3).

[$H_2pz^{R(16)}$][CF_3SO_3], OTf-*16* (260): ν_{max}/cm^{-1}: 3220m, 3137m ν(N–H), 2919mf, 2851mf ν(C–H), 1618mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1258mf $\nu(SO_3)_{as}$, 1031f $\nu(SO_3)_s$, 840f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.47 (26 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.02 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.79 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.03 (2 H, d, ^3J 8.8, H_m), 7.69 (2 H, d, ^3J 8.8, H_o), 8.07 (1 H, d, ^4J 2.8, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -78.7 (CF_3).

[$H_2pz^{R(18)}$][CF_3SO_3], OTf-*18* (261): ν_{max}/cm^{-1}: 3220m, 3137m ν(N–H), 2919mf, 2851mf ν(C–H), 1619mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1256mf $\nu(SO_3)_{as}$, 1032f $\nu(SO_3)_s$, 840f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.47 (30 H, m, CH_2), 1.81 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 4.02 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.80 (1 H, d, ^4J 2.8, H4), 7.03 (2 H, d, ^3J 8.8, H_m), 7.73 (2 H, d, ^3J 8.8, H_o), 8.07 (1 H, d, ^4J 2.8, H5). δ_F (282.40 MHz; $CDCl_3$; trifluorotolueno)/ppm: -78.7 (CF_3).

Caracterización espectroscópica de las sales [$H_2pz^{R(n)}$][PTS], *p*-toluensulfonato de 3-(4'-alquiloxifenil)pirazolio, PTS-*n* (262 – 268)

[$H_2pz^{R(1)}$][PTS], PTS-*1* (262): ν_{max}/cm^{-1}: 3196m, 3135m ν(N–H), 2932d, 2872d ν(C–H), 1615mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1186mf $\nu(SO_3)_{as}$, 1030f $\nu(SO_3)_s$, 831f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 2.36 (3 H, s, CH_3(PTS)), 3.85 (3 H, s, CH_3), 6.70 (1 H, d, ^4J 2.7, H4), 6.97 (2 H, d, ^3J 8.7, H_m), 7.19 (2 H, d, ^3J 8.1, H_o(PTS)), 7.75 (2 H, d, ^3J 8.7, H_o), 7.85 (2 H, d, ^3J 8.1, H_m(PTS)), 8.09 (1 H, d, ^4J 2.7, H5).

[$H_2pz^{R(8)}$][PTS], PTS-*8* (263): ν_{max}/cm^{-1}: 3218m, 3136m ν(N–H), 2919mf, 2854mf ν(C–H), 1617mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1186mf $\nu(SO_3)_{as}$, 1021f $\nu(SO_3)_s$, 831f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.89 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.29 – 1.48 (10 H, m, CH_2), 1.80 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 2.36 (3 H, s, CH_3(PTS)), 3.99 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.70 (1 H, d, ^4J 2.7, H4), 6.97 (2 H, d, ^3J 8.7, H_m), 7.20 (2 H, d, ^3J 8.1, H_o(PTS)), 7.73 (2 H, d, ^3J 8.7, H_o), 7.84 (2 H, d, ^3J 8.1, H_m(PTS)), 8.05 (1 H, d, ^4J 2.7, H5).

[$H_2pz^{R(10)}$][PTS], PTS-*10* (264): ν_{max}/cm^{-1}: 3221m, 3139m ν(N–H), 2920mf, 2853mf ν(C–H), 1616mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1176mf $\nu(SO_3)_{as}$, 1027f $\nu(SO_3)_s$, 832f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.27 – 1.48 (14 H, m, CH_2), 1.79 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 2.36 (3 H, s, CH_3(PTS)), 3.99 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.70 (1 H, d, ^4J 2.7, H4), 6.95 (2 H, d, ^3J 8.7, H_m), 7.20 (2 H, d, ^3J 8.1, H_o(PTS)), 7.73 (2 H, d, ^3J 8.7, H_o), 7.84 (2 H, d, ^3J 8.1, H_m(PTS)), 8.03 (1 H, d, ^4J 2.7, H5).

[$H_2pz^{R(12)}$][PTS], PTS-*12* (265): ν_{max}/cm^{-1}: 3220m, 3139m ν(N–H), 2920mf, 2853mf ν(C–H), 1616mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1176mf $\nu(SO_3)_{as}$, 1028f $\nu(SO_3)_s$, 830f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.27 – 1.47 (18 H, m, CH_2), 1.80 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 2.36 (3 H, s, CH_3(PTS)), 3.99 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.69 (1 H, d, ^4J 2.7, H4), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.7, H_m), 7.19 (2 H, d, ^3J 8.1, H_o(PTS)), 7.73 (2 H, d, ^3J 8.7, H_o), 7.84 (2 H, d, ^3J 8.1, H_m(PTS)), 8.07 (1 H, d, ^4J 2.7, H5).

[$H_2pz^{R(14)}$][PTS], PTS-*14* (266): ν_{max}/cm^{-1}: 3222m, 3138m ν(N–H), 2921mf, 2852mf ν(C–H), 1618mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1176mf $\nu(SO_3)_{as}$, 1028f $\nu(SO_3)_s$, 830f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.46 (22 H, m, CH_2), 1.79 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 2.36 (3 H, s, CH_3(PTS)), 3.98 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.68 (1 H, d, ^4J 2.7, H4), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.7, H_m), 7.19 (2 H, d, ^3J 8.1, H_o(PTS)), 7.73 (2 H, d, ^3J 8.7, H_o), 7.84 (2 H, d, ^3J 8.1, H_m(PTS)), 8.09 (1 H, d, ^4J 2.7, H5).

[$H_2pz^{R(16)}$][PTS], PTS-*16* (267): ν_{max}/cm^{-1}: 3220m, 3140m ν(N–H), 2921mf, 2852mf ν(C–H), 1616mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1176mf $\nu(SO_3)_{as}$, 1028f $\nu(SO_3)_s$, 830f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.46 (26 H, m, CH_2), 1.79 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 2.36 (3 H, s, CH_3(PTS)), 3.98 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.68

(1 H, d, ^4J 2.7, H4), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.7, H_m), 7.19 (2 H, d, ^3J 8.1, H_o(PTS)), 7.73 (2 H, d, ^3J 8.7, H_o), 7.84 (2 H, d, ^3J 8.1, H_m(PTS)), 8.10 (1 H, d, ^4J 2.7, H5).

[$H_2pz^{R(18)}$][PTS], PTS-*18* (268): ν_{max}/cm^{-1}: 3220m, 3137m ν(N–H), 2920mf, 2851mf ν(C–H), 1616mf $\nu(C{=}C)_{Ar}$ + ν(C=N), 1176mf $\nu(SO_3)_{as}$, 1028f $\nu(SO_3)_s$, 830f δ(C–H). δ_H (300 MHz; $CDCl_3$; Me_4Si): 0.88 (3 H, t, ^3J 6.7, CH_3), 1.26 – 1.46 (30 H, m, CH_2), 1.79 (2 H, q, ^3J 6.7, CH_2), 2.36 (3 H, s, CH_3(PTS)), 3.99 (2 H, t, ^3J 6.7, OCH_2), 6.68 (1 H, d, ^4J 2.7, H4), 6.96 (2 H, d, ^3J 8.7, H_m), 7.19 (2 H, d, ^3J 8.1, H_o(PTS)), 7.71 (2 H, d, ^3J 8.7, H_o), 7.85 (2 H, d, ^3J 8.1, H_m(PTS)), 8.02 (1 H, d, ^4J 2.7, H5).

9.2.13 Preparación y caracterización de las sales de tipo K[Eu($OO^{R(n),R(m)}$)$_4$] (269 – 278)

La síntesis de las sales potásicas de los aniones de tipo tetrakis-(β-dicetonato) de europio (III) se llevó a cabo adaptando el método descrito en la literatura para compuestos semejantes que contienen dibenzoilmetano como.[15] La síntesis de las β-dicetonas empleadas, portadoras de sustituyentes alquiloxifenilo de cadena extensa en posiciones 1 y 3 del core propanodiona se ha descrito en el apartado 9.2.1. La preparación de las sales se describe a continuación.

Sobre una disolución de 1.8 mmol de la correspondiente β-dicetona y 1.8 mmol de hidróxido potásico en 25 mL de etanol a 70 ºC en un erlenmeyer de 100 mL, se adicionó, gota a gota, una disolución de 0.4 mmol de $EuCl_3{\cdot}6H_2O$ en 5 mL de agua destilada. Tras la adición se observó la formación de una suspensión iridiscente, la cual se calentó y se mantuvo a su temperatura de ebullición durante 5 minutos. Tras este tiempo, se apreció la formación de una grasa de color pardo adherida a las paredes del erlenmeyer. La mezcla se enfrió y la disolución fue decantada. La grasa se disolvió en 20 mL de cloroformo a 50 ºC y a continuación se añadieron 30 mL de etanol, tras lo cual se formó un precipitado que fue filtrado, lavado con etanol, y secado a vacío, para dar lugar a un sólido amarillento con un rendimiento de aproximadamente un 60 %.

La tabla 9.13 recopila los rendimientos y datos analíticos de todas las especies, y a continuación se recopilan, en forma de listado, las principales absorciones observadas en los espectros IR registrados en pastilla de KBr.

Tabla 9.13 Datos analíticos de los compuestos **K[Eu(OO$^{R(n)R(m)}$)$_4$] (A-*n*,*m*)**.

	n	*m*	Fórmula molecular	Peso molec. (g/mol)	Rto. (%)	Anál. calculado % C	Anál. calculado % H	Anál. experimental % C	Anál. experimental % H
269	8	8	$KEu(C_{31}H_{43}O_4)_4(H_2O)$	2127.8	58	70.0	8.2	69.5	8.0
270	10	10	$KEu(C_{35}H_{51}O_4)_4(H_2O)_4$	2406.2	62	69.9	8.9	69.4	8.4
271	12	12	$KEu(C_{39}H_{59}O_4)_4(H_2O)$	2576.6	64	72.7	9.3	72.5	9.1
272	14	14	$KEu(C_{43}H_{67}O_4)_4(H_2O)_4$	2855.1	60	71.4	10.0	71.4	9.2
273	16	16	$KEu(C_{47}H_{75}O_4)_4(H_2O)_3$	3061.5	68	73.8	10.1	73.7	9.6
274	4	12	$KEu(C_{31}H_{43}O_4)_4(H_2O)_4$	2182.8	63	68.3	8.3	67.8	8.1
275	4	16	$KEu(C_{35}H_{51}O_4)_4(H_2O)_4$	2406.2	64	69.9	8.9	69.5	8.9
276	8	12	$KEu(C_{35}H_{51}O_4)_4(H_2O)_4$	2406.2	68	69.9	8.9	69.3	8.5
277	8	16	$KEu(C_{39}H_{59}O_4)_4(H_2O)_4$	2630.7	61	71.2	9.3	70.8	8.9
278	12	16	$KEu(C_{43}H_{67}O_4)_4(H_2O)_4$	2855.1	65	72.4	9.7	71.4	9.1

Caracterización espectroscópica de las sales K[Eu(OO$^{R(n)R(n)}$)$_4$], tetrakis-(1,3-bis-(4'-alquiloxifenil)-1,3-propanodionatoato) europio (III) de potasio, A-*n*,*m* (269 – 278)

K[Eu(OO$^{R(8)R(8)}$)$_4$] (269): ν_{max}/cm^{-1}: 2923f, 2854f ν(C–H), 1603mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1585h ν(C=O), 1545f ν(C=C)$_{enolato}$, 845f δ(C–H).

K[Eu(OO$^{R(10)R(10)}$)$_4$] (270): ν_{max}/cm^{-1}: 2922f, 2852f ν(C–H), 1607mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1586h ν(C=O), 1543f ν(C=C)$_{enolato}$, 848f δ(C–H).

K[Eu(OO$^{R(12)R(12)}$)$_4$] (271): ν_{max}/cm^{-1}: 2921f, 2851f ν(C–H), 1606mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1586h ν(C=O), 1541f ν(C=C)$_{enolato}$, 848f δ(C–H).

K[Eu(OO$^{R(14)R(14)}$)$_4$] (272): ν_{max}/cm^{-1}: 2918f, 2849f ν(C–H), 1607mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1585h ν(C=O), 1548f ν(C=C)$_{enolato}$, 849f δ(C–H).

K[Eu(OO$^{R(16)R(16)}$)$_4$] (273): ν_{max}/cm^{-1}: 2920f, 2851f ν(C–H), 1606mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1586h ν(C=O), 1537f ν(C=C)$_{enolato}$, 849f δ(C–H).

K[Eu(OO$^{R(4)R(12)}$)$_4$] (274): ν_{max}/cm^{-1}: 2921f, 2851f ν(C–H), 1607mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1586h ν(C=O), 1538f ν(C=C)$_{enolato}$, 848f δ(C–H).

K[Eu(OO$^{R(4)R(16)}$)$_4$] (275): ν_{max}/cm^{-1}: 2918f, 2850f ν(C–H), 1609mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1586h ν(C=O), 1535f ν(C=C)$_{enolato}$, 849f δ(C–H).

K[Eu(OO$^{R(8)R(12)}$)$_4$] (276): ν_{max}/cm^{-1}: 2921f, 2853f ν(C–H), 1606mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1585h ν(C=O), 1542f ν(C=C)$_{enolato}$, 849f δ(C–H).

K[Eu(OO$^{R(8)R(16)}$)$_4$] (277): ν_{max}/cm^{-1}: 2920f, 2851f ν(C–H), 1607mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1585h ν(C=O), 1538f ν(C=C)$_{enolato}$, 848f δ(C–H).

K[Eu(OO$^{R(12)R(16)}$)$_4$] (278): ν_{max}/cm^{-1}: 2921f, 2852f ν(C–H), 1605mf ν(C=C)$_{Ar}$, 1586h ν(C=O), 1541f ν(C=C)$_{enolato}$, 847f δ(C–H).

9.2.14 Preparación y caracterización de las sales de tipo [H$_2$pz$^{R(n)}$][Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$], (279 – 285)

La síntesis de las sales de aniones complejos de Eu(III) y cationes de tipo pirazolio se ha llevado a cabo por reacción de intercambio iónico entre la sal potásica que contiene el ligando β-dicetonato portador de sustituyentes metoxifenilo en el anión (preparada de forma análoga a las descritas en el apartado 9.2.13), y el correspondiente cloruro de pirazolio, cuya preparación se describe en el apartado 9.2.11.

Para la obtención de las sales con la formulación propuesta, se adicionó gota a gota una disolución en 10 mL de etanol a 50 ºC de 0.15 mmol del correspondiente cloruro de pirazolio, **[H$_2$pz$^{R(n)}$][Cl]** (n = 4, 8, 10, 12, 14, 16, 18) sobre una disolución de 0.15 mmol de la sal potásica **K[Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$]** en 20 mL de etanol a ebullición. A continuación, se concentró la disolución hasta observar la aparición de un precipitado, que fue filtrado en caliente y lavado con agua destilada, para dar lugar a un sólido amarillo que fue secado a vacío. Los rendimientos de la reacción oscilan en torno al 80 %.

Se incluyen los resultados de microanálisis elemental, así como los rendimientos de de todos los productos en la tabla 9.14, y se aportan las principales bandas de absorción IR en forma de listado.

Tabla 9.14 Datos analíticos de los compuestos **[H$_2$pz$^{R(n)}$][Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$] (B-*n*)**.

			P. molec.	Rto.	Anál. calculado			Anál. experimental		
	n	**Fómula molecular**	**(g/mol)**	**(%)**	**% C**	**% H**	**% N**	**% C**	**% H**	**% N**
279	4	$(C_{13}H_{17}N_2O)Eu(C_{17}H_{15}O_4)_4(H_2O)_2$	1538.5	75	63.2	5.3	1.8	63.0	5.3	1.7
280	8	$(C_{17}H_{25}N_2O)Eu(C_{17}H_{15}O_4)_4$	1558.6	78	65.5	5.5	1.8	65.2	5.6	1.6
281	10	$(C_{19}H_{29}N_2O)Eu(C_{17}H_{15}O_4)_4$	1586.6	80	65.9	5.7	1.8	66.5	5.8	1.8
282	12	$(C_{21}H_{33}N_2O)Eu(C_{17}H_{15}O_4)_4$	1614.7	84	66.2	5.8	1.7	66.2	6.2	2.0
283	14	$(C_{23}H_{37}N_2O)Eu(C_{17}H_{15}O_4)_4(H_2O)_2$	1678.7	86	65.1	6.1	1.7	65.0	5.9	1.6
284	16	$(C_{25}H_{41}N_2O)Eu(C_{17}H_{15}O_4)_4(H_2O)$	1688.8	82	66.1	6.2	1.7	66.1	6.4	1.6
285	18	$(C_{27}H_{45}N_2O)Eu(C_{17}H_{15}O_4)_4$	1698.8	79	67.2	6.2	1.7	67.4	6.3	1.7

Caracterización espectroscópica de las sales K[Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$], tetrakis-(1,3-bis-(4'-metoxifenil)-1,3-propanodionatoato) europio (III) de 3-(4'-alquiloxifenil)pirazolio, B-*n* (279 – 285)

[H$_2$pz$^{R(4)}$][Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$] (279): ν_{max}/cm^{-1}: 3217d ν(N–H), 2924f, 2851f ν(C–H), 1601mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=N), 1586h ν(C=O), 1525f ν(C=C)$_{enolato}$, 846f δ(C–H).

[H$_2$pz$^{R(8)}$][Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$] (280): ν_{max}/cm^{-1}: 3216d ν(N–H), 2920f, 2852f ν(C–H), 1601mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=N), 1585h ν(C=O), 1525f ν(C=C)$_{enolato}$, 846f δ(C–H).

[H$_2$pz$^{R(10)}$][Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$] (281): ν_{max}/cm^{-1}: 3218d ν(N–H), 2917f, 2850f ν(C–H), 1602mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=N), 1585h ν(C=O), 1524f ν(C=C)$_{enolato}$, 845f δ(C–H).

[H$_2$pz$^{R(12)}$][Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$] (282): ν_{max}/cm^{-1}: 3218d ν(N–H), 2919f, 2851f ν(C–H), 1601mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=N), 1585h ν(C=O), 1525f ν(C=C)$_{enolato}$, 846f δ(C–H).

[H$_2$pz$^{R(14)}$][Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$] (283): ν_{max}/cm^{-1}: 3216d ν(N–H), 2917f, 2851f ν(C–H), 1603mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=N), 1585h ν(C=O), 1524f ν(C=C)$_{enolato}$, 845f δ(C–H).

[H$_2$pz$^{R(16)}$][Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$] (284): ν_{max}/cm^{-1}: 3228d ν(N–H), 2917f, 2851f ν(C–H), 1602mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=N), 1586h ν(C=O), 1525f ν(C=C)$_{enolato}$, 846f δ(C–H).

[H$_2$pz$^{R(18)}$][Eu(OO$^{R(1)R(1)}$)$_4$] (285): ν_{max}/cm^{-1}: 3217d ν(N–H), 2917f, 2850f ν(C–H), 1602mf ν(C=C)$_{Ar}$ + ν(C=N), 1585h ν(C=O), 1524f ν(C=C)$_{enolato}$, 846f δ(C–H).

9.3 Datos cristalográficos de las estructuras cristalinas resueltas por difracción de rayos X de monocristal

Las tablas 9.15 – 9.29 muestran los datos cristalográficos de los compuestos para los que se ha resuelto su estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal.

Tabla 9.15 Datos cristalográficos para el compuesto difluoruro (1-(4'-metoxifenil)-3-(4''-hexadeciloxifenil)-1,3-propanodionato) boro **$[BF_2]_{1,1}$(1/16)** (**3**).

Fórmula empírica	$C_{33}H_{47}BClF_2O_4$	
Masa molecular / $gmol^{-1}$	591.97	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C2/c	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 81.353(5)	
(distancia / Å, ángulos / º)	b = 7.2482(5)	β = 95.357(1)
	c = 11.0526(3)	
Volumen / $Å^3$	6488.8(7)	
Unidades por celda (Z)	8	
Densidad /g cm^{-3}	1.212	
R	0.0046	

Tabla 9.16 Datos cristalográficos para el compuesto difluoruro (1,3-di-(4'-octiloxifenil)- 1,3-propanodionato) boro **$[BF_2]_{1,1}$(8/8).**

Fórmula empírica	$C_{31}H_{43}BF_2O_4$	
Masa molecular / $gmol^{-1}$	528.46	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C2/c	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 33.701(5)	
(distancia / Å; ángulos / º)	b = 7.1104(9)	β = 100.787(3)
	c = 13.072(2)	
Volumen / $Å^3$	3077.1(7)	
Unidades por celda (Z)	4	
Densidad / gcm^{-3}	1.141	
R	0.0910	

Tabla 9.17 Datos cristalográficos para el compuesto 1,5-dihidroxi-1,5-bis-(4'-metoxifenil)-penta-1,4-dien-3-ona (**127**).

Fórmula empírica	$C_{19}H_{18}O_5$
Masa molecular / $gmol^{-1}$	326.33
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 5.7567(5)
(distancia / Å)	b = 8.6513(7)
	c = 33.125(3)
Volumen / $Å^3$	1649.7(2)
Unidades por celda (Z)	4
Densidad / gcm^{-3}	1.314
R	0.0457

Tabla 9.18 Datos cristalográficos para el compuesto 4-(4'-metoxifenilazo)acetofenona**, Ia-*1*** (**149**).

Fórmula empírica	$C_{15}H_{14}N_2O_2$	
Masa molecular / $gmol^{-1}$	254.28	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Grupo espacial	$Pna2_1$	
Dimensiones de la celdilla unidad (distancia / Å)	a = 5.967(2) b = 7.198(3) c = 30.59(2)	
Volumen / $Å^3$	1314(2)	
Unidades por celda (Z)	4	
Densidad / gcm^{-3}	1.285	
R	0.0540	

Tabla 9.19 Datos cristalográficos para el compuesto 4-(4'-metoxifenilazo)benzoato de etilo, **IIa-*1*** (**179**).

Fórmula empírica	$C_{16}H_{16}N_2O_3$	
Masa molecular / $gmol^{-1}$	248.31	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P(-1)	
Dimensiones de la celdilla unidad (distancia / Å; ángulos / º)	a = 6.670(2) b = 7.424(3) c = 15.835(4)	α = 103.238(5) β = 91.438(4) γ = 106.233(4)
Volumen / $Å^3$	729.5(3)	
Unidades por celda (Z)	2	
Densidad / gcm^{-3}	1.294	
R	0.0502	

Tabla 9.20 Datos cristalográficos para el compuesto 4-(2'-metil-4'-octiloxifenilazo)acetofenona, **Ic-*8*** (**173**).

Fórmula empírica	$C_{23}H_{30}N_2O_2$	
Masa molecular / $gmol^{-1}$	366.49	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P(-1)	
Dimensiones de la celdilla unidad (distancia / Å; ángulos / º)	a = 5.769(2) b = 8.977(3) c = 21.938(8)	α = 96.802(7) β = 90.596(7) γ = 107.129(7)
Volumen / $Å^3$	1076.8(7)	
Unidades por celda (Z)	2	
Densidad / gcm^{-3}	1.130	
R	0.0452	

Tabla 9.21 Datos cristalográficos para el compuesto 4-(2'-cloro-4'-octiloxifenilazo)benzoato de etilo, **IIb-*8*** (**193**).

Fórmula empírica	$C_{46}H_{54}Cl_2N_4O_6$	
Masa molecular / $gmol^{-1}$	829.83	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/n$	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 5.6175(16)	
(distancia / Å; ángulos / º)	b = 15.999(5)	β = 91.529(6)
	c = 51.570(15)	
Volumen / $Å^3$	4633(2)	
Unidades por celda (Z)	8	
Densidad / gcm^{-3}	1.195	
R	0.0765	

Tabla 9.22 Datos cristalográficos para el compuesto 4-(2'-metil-4'-octiloxifenilazo)benzoato de etilo, **IIc-*8*** (**203**).

Fórmula empírica	$C_{24}H_{32}N_2O_3$	
Masa molecular / $gmol^{-1}$	396.52	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C2/c	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 8.987(3)	
(distancia / Å; ángulos / º)	b = 28.376(8)	β = 102.700(5)
	c = 18.050(5)	
Volumen / $Å^3$	4491(2)	
Unidades por celda (Z)	8	
Densidad / gcm^{-3}	1.173	
R	0.1620	

Tabla 9.23 Datos cristalográficos para el compuesto ácido 4-(4'-butiloxifenilazo)benzoico, **IIIa-*4***.

Fórmula empírica	$C_{17}H_{18}N_2O_3$	
Masa molecular / $gmol^{-1}$	298.33	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P(-1)	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 7.182(2)	α = 87.200(3)
(distancia / Å; ángulos / º)	b = 10.030(2)	β = 76.979(4)
	c = 11.469(2)	γ = 78.824(3)
Volumen / $Å^3$	776.8(2)	
Unidades por celda (Z)	2	
Densidad / gcm^{-3}	1.275	
R	0.0927	

Tabla 9.24 Datos cristalográficos para el compuesto ácido 4-(2'-metil-4'-deciloxifenilazo)benzoico, **IIIc-*10*** (**224**).

Fórmula empírica	$C_{24}H_{32}N_2O_3$	
Masa molecular / $gmol^{-1}$	396.52	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P(-1)	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 4.7128(6)	α = 101.050(2)
(distancia / Å; ángulos / º)	b = 11.171(2)	β = 94.065(2)
	c = 21.968(3)	γ = 96.939(2)
Volumen / $Å^3$	1121.5(2)	
Unidades por celda (Z)	2	
Densidad / gcm^{-3}	1.174	
R	0.0489	

Tabla 9.25 Datos cristalográficos para el compuesto cloruro de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio**, Cl-*1*** (**229**).

Fórmula empírica	$C_{10}H_{11}ClN_2O$
Masa molecular / $gmol^{-1}$	210.66
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 11.998(2)
(distancia / Å)	b = 7.316(2)
	c = 23.079(3)
Volumen / $Å^3$	2025.9(5)
Unidades por celda (Z)	8
Densidad / gcm^{-3}	1.381
R	0.0428

Tabla 9.26 Datos cristalográficos para el compuesto tetrafuoroborato de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio, **BF_4-*10*** (**237**).

Fórmula empírica	$C_{19}H_{29}BF_4N_2O$	
Masa molecular / $gmol^{-1}$	388.25	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P(-1)	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 6.1620(6)	α = 93.895(2)
(distancia / Å; ángulos / º)	b = 9.2230(9)	β = 94.406(2)
	c = 19.067(2)	γ = 104.332(2)
Volumen / $Å^3$	1042.5(2)	
Unidades por celda (Z)	2	
Densidad / gcm^{-3}	1.237	
R	0.0619	

Tabla 9.27 Datos cristalográficos para el compuesto perrenato de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio, **ReO_4-*1*** (**242**).

Fórmula empírica	$C_{10}H_{11}N_2O_5Re$	
Masa molecular / $gmol^{-1}$	425.41	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Grupo espacial	$P2_12_12_1$	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 4.9991(4)	
(distancia / Å; ángulos / º)	b = 9.5975 (8)	
	c = 24.980(2)	
Volumen / $Å^3$	1198.5(2)	
Unidades por celda (Z)	4	
Densidad / gcm^{-3}	2.358	
R	0.0199	

Tabla 9.28 Datos cristalográficos para el compuesto triflato de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio, **OTf-*1*** (**255**).

Fórmula empírica	$C_{11}H_{11}F_3N_2O_4S$	
Masa molecular / $gmol^{-1}$	324.28	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P(-1)	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 6.344(4)	α = 70.91(1)
(distancia / Å; ángulos / º)	b = 10.275(6)	β = 83.27(2)
	c = 11.844(7)	γ = 89.32(2)
Volumen / $Å^3$	724.3(7)	
Unidades por celda (Z)	2	
Densidad / gcm^{-3}	1.487	
R	0.0641	

Tabla 9.29 Datos cristalográficos para el compuesto *p*-toluensulfonato de 3-(4'-metoxifenil)pirazolio, **PTS-*1*** (**262**).

Fórmula empírica	$C_{17}H_{18}N_2O_4S$	
Masa molecular / $gmol^{-1}$	346.39	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P(-1)	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 9.993(2)	α = 103.999(4)
(distancia / Å; ángulos / º)	b = 14.007(3)	β = 91.957(4)
	c = 18.935(3)	γ = 96.957(4)
Volumen / $Å^3$	4491(2)	
Unidades por celda (Z)	6	
Densidad / gcm^{-3}	1.354	
R	0.0614	

9.4 Referencias

1 H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, J. Nudelman, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 7512.

2 G. M. Sheldrick, *SHELX97, Program for Refinement of Crystal Structure*, Universidad de Göttingen, Göttingen, Alemania, 1997.

3 A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, M. Montalti, *Handbook of Photochemistry*, Taylor and Francis, Boca Ratón, 2006.

4 K. Ohta, H. Muroki, H. Hatada, A. Takagi, H. Ema, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1986, **140**, 163.

5 K. Ohta, H. Muroki, H. Hatada, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **130**, 249.

6 H. Strzelecka, C. Jallabert, M. Veber, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*., 1988, **156**, 347.

7 A. G. Serrette, C. K. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 2252.

8 H. Zheng, C. K. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater*., 1995, **7**, 2067.

9 P.-C. Fan, C. K. Lai, *J. Chin. Chem. Soc.*, 1996, **43**, 337.

10 C.-W. Chien, K.-T. Liu, C. K. Lai, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 1588.

11 J. Barbera, C. Cativiela, J. L. Serrano, M. M. Zurbano, *Liq. Cryst.*, 1992, **11**, 887.

12 S.-Y. Chou, C.-J. Chen, S.-L. Tsai, H.-S. Sheu, G.-H. Lee, C. K. Lai, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 1130.

13 V. Prasad, *Liq. Cryst.*, 2001, **28**, 145.

14 M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla, M. R. Torres, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **633**, 91.

15 L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramsons, J. C. Caris, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 5117.

10

CONCLUSIONES

A lo largo de esta memoria se han presentado las conclusiones específicas obtenidas de los diferentes aspectos abordados en cada capítulo. Sin embargo, es preciso determinar de forma general los hitos alcanzados en este trabajo de Tesis Doctoral, que se reflejan en las siguientes conclusiones.

1

- Se han logrado nuevos **materiales moleculares bifuncionales altamente emisivos** basados en complejos de tipo **difluoruro de boro-β-dicetonato** en los que el **diseño y selección de los sustituyentes en los ligandos** ha sido un factor primordial para la consecución de **mesomorfismo**. En todos los casos, las mesofases alcanzadas se relacionan con la geometría molecular, determinada a su vez por la sustitución en el ligando β-dicetonato.

- Los **dicetonatos portadores de dos grupos alquiloxifenilo monocatenares** conducen, por coordinación al fragmento BF_2, a especies moleculares con **geometría tipo banana**, responsable de la formación de **mesofases *bent-core* B_1**. La **asimetría** molecular establecida en base a la presencia de dos grupos de distinta longitud alquílica es el elemento clave para la **inducción y modulación del mesomorfismo**.

- En este tipo de compuestos, el **aumento del número de cadenas** alifáticas en la periferia molecular conduce a **sistemas policatenares**, entre los que, únicamente aquéllos que incluyen **cinco cadenas** exhiben **mesomorfismo**. Las **mesofases** de naturaleza **Col_h** son alcanzadas **a temperatura ambiente** y se relacionan con el **apilamiento de entidades discóticas** establecidas a partir de dos moléculas hemidiscóticas vecinas.

- La **extensión de la conjugación π** mediante la utilización de **ligandos** de tipo **β,δ-tricetonato** resulta en una **mejora de las propiedades mesomórficas** de los correspondientes complejos con respecto a las de los homólogos de β-dicetonato. La **geometría molecular** es, de nuevo, controlada por el **número y posición de las cadenas** flexibles periféricas, lo que determina, a su vez, la **naturaleza esméctica o columnar** de las mesofases. La inclusión de de **seis grupos alifáticos** conduce a mesofases que aparecen a **temperatura ambiente** y con **mayores intervalos de estabilidad**.

- Todos los **complejos de difluoruro de boro** exhiben una intensa **emisión fluorescente en las regiones del azul y del verde**. Las características de la misma son también dependientes del patrón de sustitución en los ligandos, ya que por el **incremento del número de cadenas** se origina un **desplazamiento batocrómico** del

máximo de emisión, y se **disminuye la intensidad de fluorescencia**. Así, la mayor eficiencia de la emisión tiende a observarse para aquellas **especies menos sustituidas**, logrando en éstas valores de **rendimiento cuántico** próximos a la **unidad**.

- Los complejos con ligandos **tricetonato** mostraron, adicionalmente, capacidad para actuar como **sensores** fotoluminiscentes en la detección de iones metálicos $\mathbf{Cu^{2+}}$ y $\mathbf{Hg^{2+}}$, lo que se manifiesta en un descenso de la intensidad de emisión, en acuerdo con la interacción producida a través del átomo de oxígeno del grupo carbonilo del ligando no implicado en la formación del complejo con el fragmento BF_2.

2

- Se han establecido los factores que permiten modular el comportamiento líquido-cristalino en **especies moleculares derivadas del azobenceno** que contienen un grupo polar cetona, éster o ácido carboxílico en un extremo de la molécula y una cadena alifática en el otro. La **variación de los grupos polares** así como la presencia de **sustituyentes laterales** electrodonantes (metilo) o electroatractores (cloro) imponen modificaciones estructurales y en la polarización molecular que se relacionan estrechamente con las **propiedades líquido-cristalinas**.

- La introducción de **grupos laterales** cloro o metilo **en los diarilazoderivados cetona y éster**, **impide** la consecución de **mesomorfismo**, efecto atribuido al aumento de la anchura molecular, que dificulta las interacciones intermoleculares, a diferencia del **mesomorfismo esméctico** o **nemático** exhibido por los **derivados carentes de grupos laterales**.

- Por el contrario, la **naturaleza dimérica** de los derivados **diarilazo** que contienen un grupo **ácido carboxílico terminal** magnifica la relación anisométrica molecular, de modo que la **inserción de grupos laterales** no elimina las propiedades mesomórficas, sino que, al contrario, contribuye, debido a la modificación de la **polarización**, a **disminuir las temperaturas de transición** de fase y a estabilizar **fases más desordenadas** en estas especies líquido-cristalinas.

- Se ha determinado para todas las especies la existencia en disolución de sus **isómeros *cis* y *trans*** producidos en torno al grupo azo, mientras que se ha encontrado que la **forma *trans***, **más estable**, es la que se manifiesta en estado sólido. La probada **conversión** del isómero ***trans* al *cis*** por **irradiación** bajo luz **UV** implica la potencial aplicabilidad de los compuestos como **materiales fotocrómicos**.

3

- Se han obtenido y caracterizado nuevas **sales iónicas** basadas en aniones clásicos y **cationes pirazolio** portadores de **grupos alquiloxifenilo de cadena extensa** que mostraron naturaleza mesogénica, constituyendo así el primer ejemplo de **cristales líquidos iónicos** de pirazolio.

- Las **propiedades mesomórficas** dependen fuertemente de la **naturaleza del contraión**. Los aniones más voluminosos, triflato y *p*-toluensulfonato, impiden la estabilización de las mesofases, mientras que las sales de cloruro, perrenato y aniones fluorados, tetrafluoroborato y hexafluoroantimoniato, exhibieron mesofases SmA.

- La **optimización de las propiedades líquido-cristalinas** (mejores temperaturas de fusión y *clearing* y los mayores intervalos de existencia de las mesofases) se ha logrado para aquellas sales constituidas por cationes de **longitud** de cadena **intermedia** y **aniones** de **geometría tetraédrica**.

- La resolución de las **estructuras cristalinas** de especies de los diferentes tipos de sales ha determinado la existencia de **interacciones de enlace de hidrógeno** y organizaciones en el empaquetamiento cristalino en **capas** o **redes bidimensionales** que guardan una estrecha **relación** con las encontradas en el **estado mesomórfico**.

4

- Se han logrado nuevas sales formadas por **aniones complejos de tipo tetrakis β-dicetonato de Eu(III)** y **contraiones potasio** o de tipo **pirazolio**.

- Para inducir propiedades líquido-cristalinas se abordaron dos estrategias. La primera consistió en considerar sales de los **aniones complejos** con **ligandos mesogénicos β-dicetonato** alquiloxifenil sustituidos y potasio como catión, lo que condujo a lograr compuestos iónicos con **comportamiento cristal líquido y luminiscente**. El diseño contrario constituido por cationes pirazolio mesogénicos y aniones complejos carentes de ligandos de cadenas extensas no dio lugar a especies mesomórficas.

- Todas las sales muestran una **intensa emisión luminiscente** en la **región del rojo**, característica de los complejos de Eu^{3+}, cuya **intensidad** es **modulable** mediante el control del **contraión**.

Las propiedades mostradas por todas las nuevas especies investigadas determinan su potencialidad para aplicaciones tecnológicas:

- Se destaca la consecución de complejos BF_2-β-dicetonato que se comportan como cristales líquidos luminiscentes en las regiones del azul y el verde, con mesofases *bent-core* o columnares, en algunos casos incluso a temperatura ambiente, cuya implantación en dispositivos electroluminiscentes, en células solares o en tecnologías de telecomunicación será de interés en futuras investigaciones.

- De particular incidencia en aspectos relativos a la conductividad anisotrópica, como agentes plantilla en síntesis de nanopartículas o medios organizados de reacción serán los cristales líquidos iónicos basados en las sales de pirazolio investigadas.

- Paralelamente, el haber logrado cristales líquidos iónicos luminiscentes constituidos por sales de aniones complejos de Eu(III), con una intensa emisión en la región del rojo, abre, de nuevo, opciones para ser considerados en células solares y dispositivos OLED.

- Finalmente, señalar la consecución de especies líquido-cristalinas como quimiosensores fotoluminiscentes y sensores fotocrómicos, constituidos por la coordinación de ligandos tricetonato al fragmento difluoruro de boro y por sistemas diarilazo, respectivamente.

ANEXO

LISTADO DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

LCD: *Liquid Crystal Display* (pantalla de cristal líquido).

LED: *Light Emitting Diode* (diodo emisor de luz).

OLED: *Organic Light Emitting Diode* (diodo orgánico emisor de luz).

B: mesofase *bent-core*

Col: mesofase columnar.

Cr: fase sólida.

I: líquido isotrópico.

N: mesofase nemática.

Sm: mesofase esméctica.

$\mathbf{T_{Cl}}$: temperatura de *clearing* (aclaramiento).

$\mathbf{T_F}$: temperatura de fusión.

DRX: difracción de rayos X.

DSC: *Differential Scanning Calorimetry* (calorimetría diferencial de barrido).

IR: Infrarrojo.

MOP: Microscopía óptica de luz polarizada.

RMN: resonancia magnética nuclear.

UV-Vis: ultravioleta - visible.

J: Constante de acoplamiento.

δ: desplazamiento químico, deformación.

ν: frecuencia, tensión.

Φ: Rendimiento cuántico de fluorescencia.

L: ligando

S: solvente

[$BF_2(OO^{R(n),R(m)})$]: complejo de difluoruro de boro con un ligando β-dicetonato portador de sustituyentes alquiloxifenilo en posiciones 1 y 3.

[$BF_2(O^{R(n)}HOO^{R(n)})$]: complejo de difluoruro de boro con un ligando β,δ-tricetonato portador de sustituyentes alquiloxifenilo en posiciones 1 y 5.

[$Eu(OO^{R(n)R(m)})4]^-$: Anión del tipo tetrakis-1,3-alquiloxifenil-β-dicetonato de europio(III).

[$H_2pz^{R(n)}]^+$: Catión 3-(4'-alquiloxifenil)pirazolio.

[$HOO^{R(n),R(m)}$]: β-dicetona portadora de sustituyentes alquiloxifenilo en posiciones 1 y 3.

[$HO^{R(n)}HOO^{R(n)}$]: β,δ-tricetona portadora de sustituyentes alquiloxifenilo en posiciones 1 y 5.

bipy: 2,2-bipiridina.

BODIPY: *borondifluoride-dipyrromethene* (difluoruro de boro dipirrometeno).

H*acac*: 2,4-pentanodiona (acetilacetona).

H*bzac*: 1-fenil-1,3-butanodiona (benzoilacetona).

H*dbm*: 1,3-difenil-1,3-propanodiona (dibenzoilmetano).

$HPz^{R(n)}$: 3-(4'-alquiloxifenil)pirazol.

OTf: trifluorometanosulfonato, $CF_3SO_3^-$ (triflato).

phen: 1,10-fenantrolina.

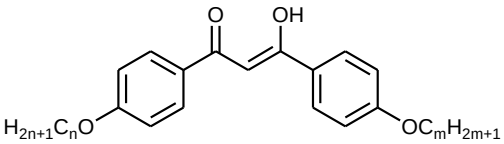
PTS: p-toluensulfonato, CH_3-*p*-$C_6H_4SO_3^-$.

RELACIÓN DE COMPUESTOS DESCRITOS EN ESTE TRABAJO

Capítulo 3. Complejos de borodifluoruro con ligandos β-dicetonato asimétricos (1 – 52)

[HOO$^{R(n),R(m)}$]

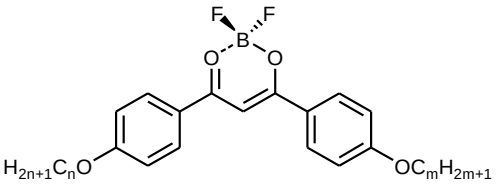
$D_{1,1}$(*n*/*m*)



n = 1; *m*: 12 (**1**), 14 (**2**), 16 (**3**), 18 (**4**)
n = 4; *m*: 12 (**5**), 14 (**6**), 16 (**7**), 18 (**8**)
n = 6; *m*: 12 (**9**), 14 (**10**), 16 (**11**), 18 (**12**)
n = 8; *m*: 12 (**13**), 14 (**14**), 16 (**15**), 18 (**16**)
n = 10; *m*: 12 (**17**), 14 (**18**), 16 (**19**), 18 (**20**)
n = 12; *m*: 14 (**21**), 16 (**22**), 18 (**23**)
n = 14; *m*: 16 (**24**), 18 (**25**)
n = 16; *m*: 18 (**26**)

[BF_2(OO$^{R(n),R(m)}$)]

$[BF_2]_{1,1}$(*n*/*m*)

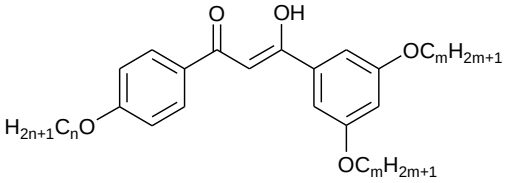


n = 1; *m*: 12 (**27**), 14 (**28**), 16 (**29**), 18 (**30**)
n = 4; *m*: 12 (**31**), 14 (**32**), 16 (**33**), 18 (**34**)
n = 6; *m*: 12 (**35**), 14 (**36**), 16 (**37**), 18 (**38**)
n = 8; *m*: 12 (**39**), 14 (**40**), 16 (**41**), 18 (**42**)
n = 10; *m*: 12 (**43**), 14 (**44**), 16 (**45**), 18 (**46**)
n = 12; *m*: 14 (**47**), 16 (**48**), 18 (**49**)
n = 14; *m*: 16 (**50**), 18 (**51**)
n = 16; *m*: 18 (**52**)

Capítulo 4. Complejos de borodifluoruro con ligandos β-dicetonato policatenares (53 – 106)

[HOO$^{R(n),R(m)2}$]

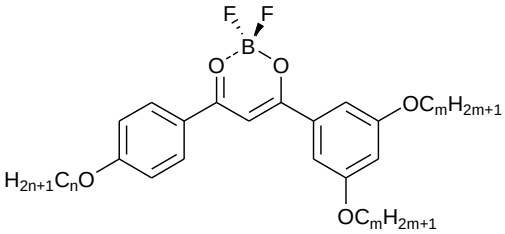
$D_{1,2}$(*n*/*m*)



n = *m* = 12 (**53**), 14 (**54**), 16 (**55**), 18 (**56**)
n = 12; *m* = 14 (**57**), 16 (**58**), 18 (**59**)

[BF_2(OO$^{R(n),R(m)2}$)]

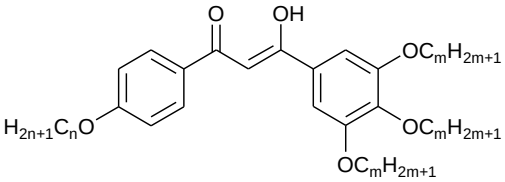
$[BF_2]_{1,2}$(*n*/*m*)



n = *m* = 12 (**80**), 14 (**81**), 16 (**82**), 18 (**83**)
n = 12; *m* = 14 (**84**), 16 (**85**), 18 (**86**)

[HOO$^{R(n),R(m)3}$]

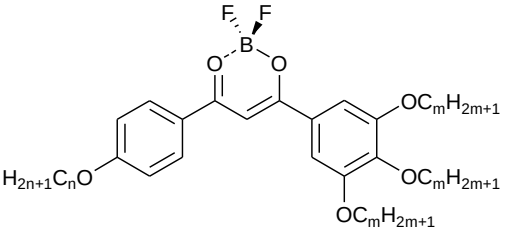
$D_{1,3}$(*n*/*m*)



n = *m* = 12 (**60**), 14 (**61**), 16 (**62**), 18 (**63**)
n = 12; *m* = 14 (**64**), 16 (**65**), 18 (**66**)

[BF$_2$(OO$^{R(n),R(m)3}$)]

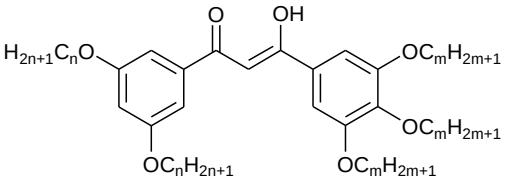
[BF$_2$]$_{1,3}$(*n*/*m*)



n = *m* = 12 (**87**), 14 (**88**), 16 (**89**), 18 (**90**)
n = 12; *m* = 14 (**91**), 16 (**92**), 18 (**93**)

[HOO$^{R(n)2,R(m)3}$]

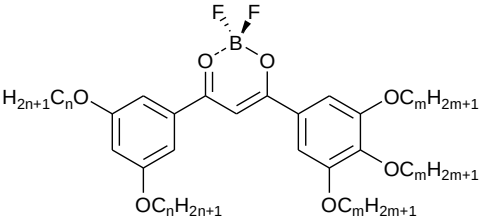
$D_{2,3}$(*n*/*m*)



n = *m* = 12 (**67**), 14 (**68**), 16 (**69**), 18 (**70**)
n = 12; *m* = 14 (**71**), 16 (**72**), 18 (**73**)
n = 14; *m* = 14 (**74**), 16 (**75**), 18 (**76**)
n = 16; *m* = 14 (**77**), 16 (**78**), 18 (**79**)

[BF$_2$(OO$^{R(n)2,R(m)3}$)]

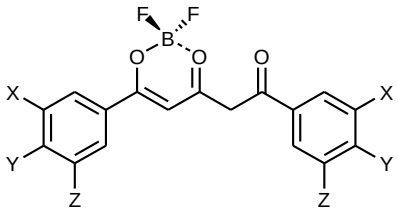
[BF$_2$]$_{2,3}$(*n*/*m*)



n = *m* = 12 (**94**), 14 (**95**), 16 (**96**), 18 (**97**)
n = 12; *m* = 14 (**98**), 16 (**99**), 18 (**100**)
n = 14; *m* = 14 (**101**), 16 (**102**), 18 (**103**)
n = 16; *m* = 14 (**104**), 16 (**105**), 18 (**106**)

Capítulo 5. Complejos de borodifluoruro con ligandos β,δ-tricetonato (107 – 148)

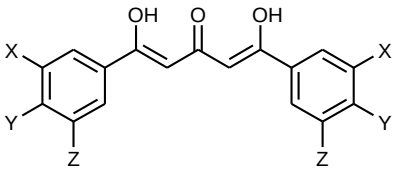
[BF$_2$(O$^{R(n)x}$HOO$^{R(n)x}$)] (1)



a: Y = OR, X = Z = H **b**: X = Z = OR, Y = H
c: X = Y = OR, Z = H **d:** X = Y = Z = OR; R = OC_nH_{2n+1}

1a: *n* = 4 (**107**), 6 (**108**), 8 (**109**), 10 (**110**)
n = 12 (**111**), 14 (**112**), 16 (**113**), 18 (**114**)
1b: *n* = 12 (**115**), 14 (**116**), 16 (**117**), 18 (**118**)
1c: *n* = 12 (**119**), 14 (**120**), 16 (**121**), 18 (**122**)
1d: *n* = 12 (**123**), 14 (**124**), 16 (**125**), 18 (**126**)

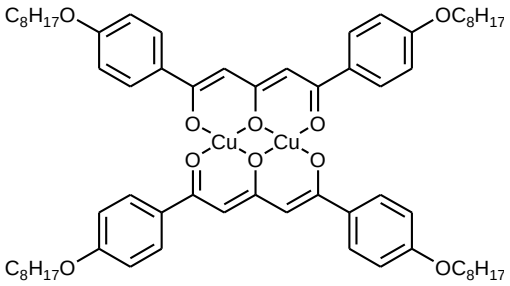
[HO$^{R(n)x}$HOO$^{R(n)x}$] (2)



a: Y = OR, X = Z = H **b**: X = Z = OR, Y = H
c: X = Y = OR, Z = H **d**: X = Y = Z = OR; R = OC_nH_{2n+1}

2a: *n* = 1 (**127**)
n = 4 (**128**), 6 (**129**), 8 (**130**), 10 (**131**)
n = 12 (**132**), 14 (**133**), 16 (**134**), 18 (**135**)
2b: *n* = 12 (**136**), 14 (**137**), 16 (**138**), 18 (**139**)
2c: *n* = 12 (**140**), 14 (**141**), 16 (**142**), 18 (**143**)
2d: *n* = 12 (**144**), 14 (**145**), 16 (**146**), 18 (**147**)

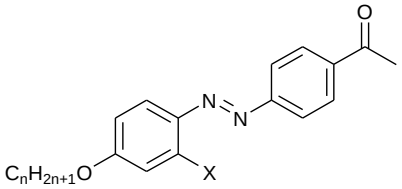
$[Cu_2(O^{R(8)}OO^{R(8)})_2]$



148

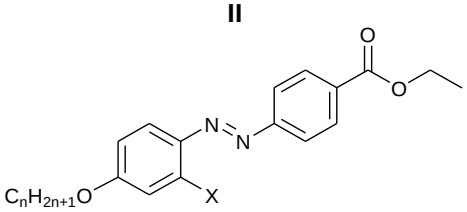
Capítulo 6. Nuevas especies cristal líquido basadas en diarilazoderivados (149 – 228)

I



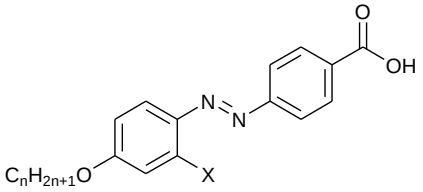
Ia-*n* (X = H): *n* = 1 (**149**), 2 (**150**), 4 (**151**), 6 (**152**), 8 (**153**)
n = 10 (**154**), 12 (**155**), 14 (**156**), 16 (**157**), 18 (**158**)
Ib-*n* (X = Cl): *n* = 1 (**159**), 2 (**160**), 4 (**161**), 6 (**162**), 8 (**163**)
n = 10 (**164**), 12 (**165**), 14 (**166**), 16 (**167**), 18 (**168**)
Ic-*n* (X = CH_3): *n* = 1 (**169**), 2 (**170**), 4 (**171**), 6 (**172**), 8 (**173**)
n = 10 (**174**), 12 (**175**), 14 (**176**), 16 (**177**), 18 (**178**)

II



IIa-*n* (X = H): *n* = 1 (**179**), 2 (**180**), 4 (**181**), 6 (**182**), 8 (**183**)
n = 10 (**184**), 12 (**185**), 14 (**186**), 16 (**187**), 18 (**188**)
IIb-*n* (X = Cl): *n* = 1 (**189**), 2 (**190**), 4 (**191**), 6 (**192**), 8 (**193**)
n = 10 (**194**), 12 (**195**), 14 (**196**), 16 (**197**), 18 (**198**)
IIc-*n* (X = CH_3): *n* = 1 (**199**), 2 (**200**), 4 (**201**), 6 (**202**), 8 (**203**)
n = 10 (**204**), 12 (**205**), 14 (**206**), 16 (**207**), 18 (**208**)

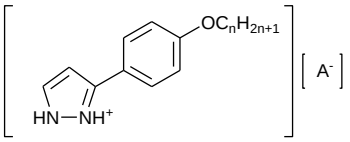
III



IIIb-*n* (X = Cl): *n* = 1 (**209**), 2 (**210**), 4 (**211**), 6 (**212**), 8 (**213**)
n = 10 (**214**), 12 (**215**), 14 (**216**), 16 (**217**), 18 (**218**)
IIIc-*n* (X = CH_3): *n* = 1 (**219**), 2 (**220**), 4 (**221**), 6 (**222**), 8 (**223**)
n = 10 (**224**), 12 (**225**), 14 (**226**), 16 (**227**), 18 (**228**)

Capítulo 7. Cristales líquidos iónicos basados en sales de pirazolio (229 – 268)

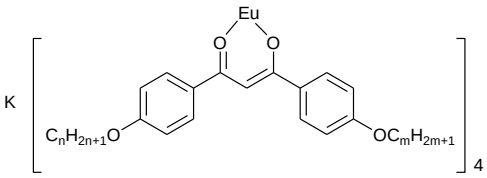
$[H_2pz^{R(n)}][A]$



Cl-*n* *n* = 1 (**229**), 8 (**230**), 10 (**231**), 12 (**232**), 14 (**233**), 16 (**234**), 18 (**235**)
BF_4-*n* *n* = 8 (**236**), 10 (**237**), 12 (**238**), 14 (**239**), 16 (**240**), 18 (**241**)
ReO_4-*n* *n* = 1 (**242**), 8 (**243**), 10 (**244**), 12 (**245**), 14 (**246**), 16 (**247**), 18 (**248**)
SbF_6-*n* *n* = 8 (**249**), 10 (**250**), 12 (**251**), 14 (**252**), 16 (**253**), 18 (**254**)
OTf-*n* *n* = 1 (**255**), 8 (**256**), 10 (**257**), 12 (**258**), 14 (**259**), 16 (**260**), 18 (**261**)
PTS-*n* *n* = 1 (**262**), 8 (**263**), 10 (**264**), 12 (**265**), 14 (**266**), 16 (**267**), 18 (**268**)

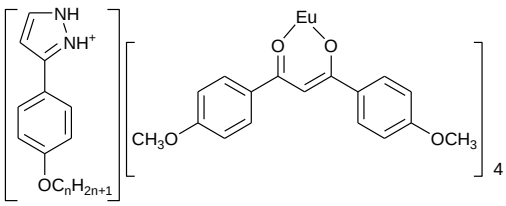
Capítulo 8. Cristales líquidos luminiscentes basados en sales de aniones complejos de europio (269 – 285)

$K[Eu(OO^{R(n)R(m)})_4]$
A-*n*,*m*



n = *m* = 8 (**269**),10 (**270**), 12 (**271**), 14 (**272**), 16 (**273**)
n = 4; *m* = 12 (**274**), 16 (**275**)
n = 8; *m* = 12 (**276**), 16 (**277**)
n = 12; *m* = 16 (**278**)

$[H_2pz^{R(n)}][Eu(OO^{R(1)R(1)})_4]$
B-*n*



n = 4 (**279**), 8 (**280**), 10 (**281**), 12 (**282**), 14 (**283**), 16 (**284**), 18 (**285**)